F.14.84/CH

BULETINUL ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC
AL
INSTITUTULUI POLITEHNIC „TRAIAN VUIA"
TIMIȘOARA

240

CHIMIE

Tomul 26 (40) Fascicola 1

IANUARIE–IUNIE
1981

BULETINUL ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC
AL
INSTITUTULUI POLITEHNIC „TRAIAN VUIA"
TIMIȘOARA

Seria Chimie

Tom 26 (40) Fascicola 1

IANUARIE – IUNIE
1981

1989

Budapesti M... Egyetem
Központi K...
9122/1984

COLEGIUL DE REDACŢIE

Acad. prof. dr. doc. ing. IOAN ANTON, Conf. dr. ing. GHEORGHE CREŢU, Prof. em. dr. doc. ing. GHEORGHE SILAŞ — redactor şef, Prof. em. ing. CONSTANTIN AVRAM, m.c. al Acad. R.S.R., Prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU, Prof. dr. ing. VASILE COCHECI, Prof. dr. BORISLAV CRSTICI, Prof. dr. ing. COLETA DE SABATA, Prof. dr. ing. TOMA DORDEA, Conf. dr. ing. TRAIAN NICOARĂ, Prof. dr. ing. FRANSISC KOVACS, Acad. prof. dr. ing. DAN MATEESCU, Prof. dr. ing. TIBERIU MUREŞAN, Conf. dr. ing. IOAN NIŢĂ, Prof. em. dr. ing. GHEORGHE SAVII, Prof. dr. doc. ing. CONSTANTIN ŞORA, Prof. dr. ng. LIVIU BRÎNDEU — secretar de colegiu

COMITETUL DE REDACŢIE

Prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU, Şef lucr. dr. ing. MINODORA MEDELEANU, Prof. dr. ing. VASILE COCHECI — redactor responsabil, Prof. dr. ing. PETRU TRIBUNESCU — redactor responsabil adj., Prof. dr. ing. ZENO GROPŞIAN, Prof. dr. doc. IOAN NANU, Prof. dr. doc. GHEORGHE OSTROGOVICH — m.c. al Acad. R.S.R., Conf. dr. ing. ROMULUS PALEA, Prof. dr. ing. IOAN DRĂGOI, Conf. dr. ing. VIRGINIA MANOVICIU — secretar redacţie

BULETINUL ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC AL INSTITUTULUI POLITEHNIC „TRAIAN VUIA"

Seria chimie

Fascicola 1

Vol. 26(40) ianuarie—iunie 1981

I. TEHNOLOGIE CHIMICĂ

D. Becherescu, I. Boitan, F. Marx, I. Menessy. „Studii în tehnologia carbidului. VI. Asupra capacității de hidratare a modificațiilor cristaline a CaC_2". 5

V. Cristea, R. Friedrich, D. Becherescu. „Cercetări privind valorificarea deșeurilor de refractare magnezitice provenite de la fabricarea sticlei" 11

V. Cocheci, Georgeta Burtică, E. Lörincz, Sidonia Herman, Rodica Pode. „Cercetări privind folosirea serpentinului indigen la eliminarea unor ioni metalici din apele reziduale" 17

V. Cocheci, Adriana Martin, Smaranda Mîșu, Georgeta Burtică. „Studii asupra posibilităților de utilizare a polielectroliților indigeni în tratarea apelor și epurarea apelor." Nota. I. Polielectroliți anionici și neionici 27

A. Iovi, C. Haiduc. „Studii asupra procesului de obținere a îngrășămintelor complexe. IV" 39

Virginia Manoviciu, I. Manoviciu, Carolina Coșeriu, Daniela Bandur, G. Bandur. „Cercetări asupra unor plastifianți inverși". III. Diesteri ai diolilor liniari cu acidul fenoxiacetic 45

Alfa Lupea, Elisabeta Scurtu. „Adiția acidului dimetilditiofosforic la esterii etilici ai acizilor maleic și fumaric" 51

II. INGINERIE CHIMICĂ

Delia Perju, A. Deaky, T. Todincă. „Instalația de etalonare a microdebitmetrului pentru gaze" 61

Delia Perju, A. Deaky, T. Todincă. „Măsurarea sumei și diferenței de debite cu microdebitmetrul pentru gaze" 67

III. CHIMIE ORGANICĂ

G. Ostrogovich, I. Iorga și Elena Catalina. „Derivați acilici ai dicarbotriamidelor. X. Studiul cinetic pe cale spectrofotometrică în UV al ciclizării de$_2$radative a 1, 5-bis-(triclor-acetil)-biuretului la acid cianuric" 73

Maria Nuțiu, R. Bacaloglu, M. Dărăbanțu și Z. Pap. „Cristale lichide cu structură de esteri. II. Procedeu de obținere a unor acizi γ-fenoxi-n-butirici para substituiți și esteri aromatici ai acestora" 79

Otilia Costișor, Ana Maurer și Septimia Policec. „Noi compuși coordinativi pirazolonici combinații complexe homodinucleare ale unor elemente din prima serie de tranziție cu N, N′-bis-(antipirilmetil)-piperazina (II)" 87

Otilia Costișor, Ana Maurer, Anca Tomescu si Septimia Policec. „Noi compuși coordinativi pirazolonici combinații complexe heterodinucleare cu N, N′-bis-(antipirilmetil)-piperazina (III)" 93

R. Nuțiu, S. Raduly, Adelina Muste și Z. Simon. „Amide ale acidului oxalic. IV. Spectre electronice și calcule de orbitali moleculari" 99

A. Chicu, C. Csunderlick, R. Bacaloglu. „Sinteza și caracterizarea unor uree N^1, N^1, N^2-trisubstituite" 107

IV. CHIMIE ANALITICĂ

Marcela Silași, Alfa Lupea, F. Cuiban. „Dozarea amestecului de acizi orto și para-nitrofenilsuccinici prin spectroscopie U.V." 115

THE SCIENTIFIC AND TECHNIC BULLETIN OF THE
POLYTECHNIC INSTITUTE „TRAIAN VUIA" OF TIMIŞOARA

The chemical series

Number 1

Tome 26(40) January—June 1981

EGYETEMI KÖNYVTÁRA
FOLYÓIRAT OSZTÁLY

I. CHEMICAL TECHNOLOGY ENGINEERING

D. Becherescu, I. Boitan, F. Marx, I. Menessy. „Investigations in Calcium Carbide Technology. VI. Hydrating capacity of polymorphic modifications of CaC_2" 5

V. Cristea, R. Friedrich, D. Becherescu. „Researches on the use of magnezitic refractories wastes from glass manufacturing" 11

V. Cocheci, Georgeta Burtică, E. Lörincz, Sidonia Herman, Rodica Pode. „Researches ont the using of serpentine from Banat to the removal of some metallic ions from industrial waste waters" 17

V. Cocheci, Adriana Martin, Smaranda Mâşu, Georgeta Burtică. „Use of native polyelectrolites to surface water treatment. I. Anionic polyelectrolites and non-ionic polymers" 27

A. Iovi, C. Haiduc. „Studies about the complex fertilizers production" IV 39

Virginia Manoviciu, I. Manoviciu, Carolina Coşeriu, Daniela Bandur, G. Bandur. „Researches about inverse plasticizers. III. Diesters of linear diols with phenoxyacetic acid" 45

Alfa Lupea and Elisabeta Scurtu. „Dimethyl-ditiophosphoric acid addition to ethyl esters of maleic and fumaric acid" 51

II. CHEMICAL APPARATURES AND PROCESSES ENGINEERING

Delia Perju, A. Deaky, T. Todinca. „Calibration equipment of a micro flow gauge for gases" 61

9. *Delia Perju, A. Deaky, T. Todinca.* „The measurement of the sum and difference of flows with the micro flow gauge for gases" 67

III. ORGANIC CHEMISTRY

G. Ostrogovich, I. Iorga, Elena Catalina. „Acylic derivatives of dicarbotriamides. X. Kinetic study by U.V. spectrofotometry of degradative cyclisation of 1,5-bis-(trichloroacetyl)-biuret to cyanuric acid" 73

Maria Nuţiu, R. Bacaloglu, M. Dărăbanţu, Z. Pap. „Liquid Crystals with Esters Structure. II. The Synthesis of some γ-Phenoxy-n-butiric Acids and Their Aromatic Esters" 79

Otilia Costişor, Ana Maurer and Septimia Policec. „New pyrazolone complex compounds. Homobinuclear complex compounds of some first row tranzition elements with N.N'-bis-(antipyrymethyl) - piperazine (II)" 87

Otilia Costişor, Ana Maurer, Anca Tomescu and Septimia Policec. „New pyrazolone complex compounds. Heteronuclear complex compounds with N, N'-bis-(antipyrymethyl)-piperazine (III)" 93

R. Nuţiu, S. Raduly, Adelina Musle and Z. Simon. „Amides of oxalic acid. IV. Electronic spectra and molecular orbital calculations" .. 99

A. Chicu, C. Csunderlik, R. Bacaloglu. „Syntheses and Characterisation of some N^1, N^1, N^2-trisubstituted ureas" 107

IV. ANALYTICAL CHEMISTRY

Marcela Silaşi, Alfa Lupea, F. Cuiban. „UV spectroscopic determination of the ortho-and para-nitrophenylsuccinic acids mixture" 115

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26(40) Fascicola 1 —1981

BEITRÄGE ZUR KARBID — TECHNOLOGIE VI ÜBER DAS HYDRATATIONSVERHALTEN DER POLYMORPHEN FORMEN DES CaC_2

VON

D. BECHERESCU, I. BOITAN, F. MARX, I. MENESSY

In einer vorhergegangenen Arbeit [1] wurde nachgewiesen, dass die Darstellung des Kalziumkarbids aus brikettiertem Rohstoffgemisch zu zwei unterschiedlichen Abarten dieses Materials führt. Die beiden Abarten entstehen getrennt voneinander und unterscheiden sich sowohl durch morphologische Besonderheiten des Kristallwachstums, als auch durch das Verhältnis, in welchem zwei Karbidphasen (CaC_2—I und CaC_2—II) darin vorkommen.

Die röntgenographische Analyse der Reaktionsprodukte führte zu Beugungsspektren, welche ausser den charakteristischen Linien des CaC_2 auch Reflexe des $Ca(OH)_2$ enthalten, welches durch teilweise Hydrolyse der pulverförmigen Präparate mit der Luftfeuchtigkeit entstanden ist. Durch einfaches Kompaktpressen der Pulverproben konnte die Effekte der Hydratation nicht unterbunden werden, da die Beugung der Röntgenstrahlen bekanntlich nur an der Oberfläche des Präparates stattfindet, wo die Hydratation ebenfalls einsetzt.

Gestützt auf diese Tatsachen, gelang es, das Hydratationsverhalten der beiden kristallinen Modifikationen des CaC_2 unter der Einwirkung von Luftfeuchtigkeit, an Hand der zeitlichen Änderung der Linienintensitäten der Karbidphasen und des $Ca(OH)_2$ zu verfolgen. Eine solche Arbeitsweise ermöglicht desgleichen, auch eine Untersuchung der Schutzwirkung von hydrophoben Zusätzen auf das Karbidpulver durchzuführen.

Experimenteller Teil.

Es wurden RX-Diffraktogramme von Karbidproben ausgeführt, die unter den, in [1] beschriebenen Bedingungen dargestellt wurden, wobei das Aufzeichnen der Spektren nach bestimmten Zeitabständen wiederholt wurde. Auf dieselbe Art wurden andere Karbidproben gleicher Herkunft untersucht, wobei als hydrophobe Zusätze leichtes und schweres Mineralöl (10 Vol. —%) bzw geschmolzenes Paraffin (im Massenverhältnis 5, 10 und 15%) verwendet wurden.

Die Messungen der Linienintensitäten erfolgten auf einem Gerät vom Typ TUR M-61, bei einer Temperatur von 22° und einer relativen Luftfeuchtigkeit von zirka 65%.

Ergebnisse und Diskussion

Die Versuchsergebnisse vom zeitlichen Verlauf der Hydrolyse des Kalziumkarbids sind in Abb. 1—6 dargestellt. Da die Änderung der Linienintensitäten der charakteristischen Reflexe in den Beugungsspektren beträchtliche Ausmasse annimmt, sind in den Schaubildern, als Funktion der Zeit, die Werte $\log \frac{I_t}{I_0}$ aufgetragen, wobei I_t und I_0 die linearen Intensitäten der charakteristischen Beugungslinien einer gegebenen Phase zum Zeitpunkt t, bzw. beim Ausgangspunkt sind, (wobei letzterer dem Aufzeichnen des ersten Spektrums entspricht). Für die 3 untersuchten Phasen wurden die Linien maximaler

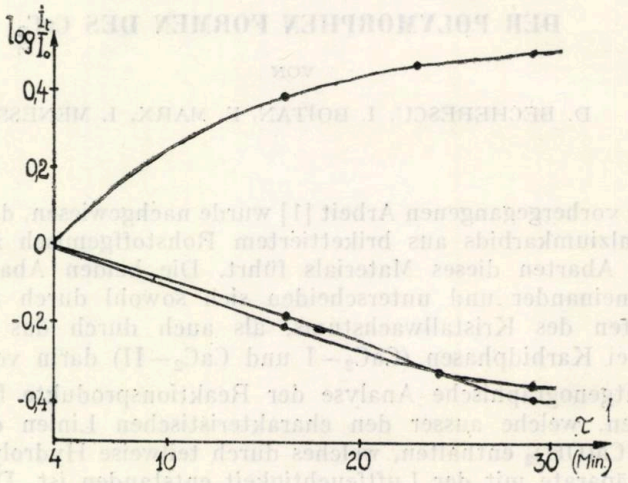


Abb. 1. Hydrolyse von Karbid Luftfeuchtigkeit : a — CaC_2—I ; b — CaC_2—II ; c — $Ca(OH)_2$.

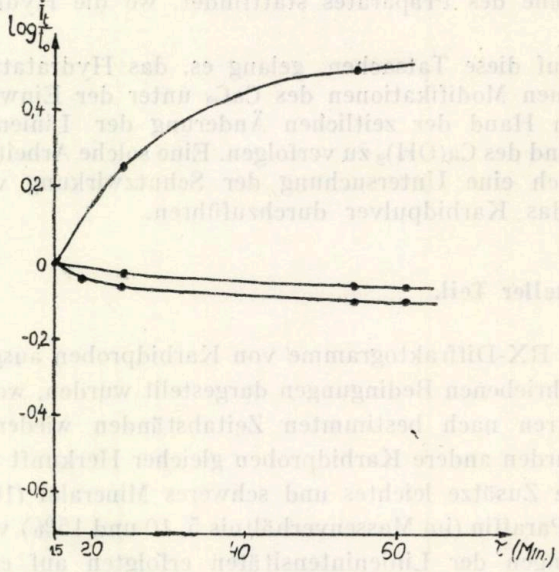


Abb. 2. Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit von Karbidpulver, das mit Leichtöl getränkt wurde : a — CaC_2—I ; b — CaC_2—II ; c — $Ca(OH)_2$.

Intensität verwertet : d=2,74Å für CaC_2 I, d=3,14Å für CaC_2 II und d=2,63 Å für $Ca(OH)_2$.

Die Auswertung der in Abb. 1 enthaltenen Beugungsdiagramme führt zur Schlussfolgerung, dass die Phasen CaC_2—I und CaC_2—II praktisch das gleiche Verhalten gegenüber der Luftfeuchtigkeit aufweisen. Die Zusätze von leichtem, bzw. schwerem Mineralöl konnte die Hydrolyse nicht vollständing unterbinden, jedoch ist die Geschwindigkeit des Vorgangs bedeutend langsamer. (Abb. 2 und 3).

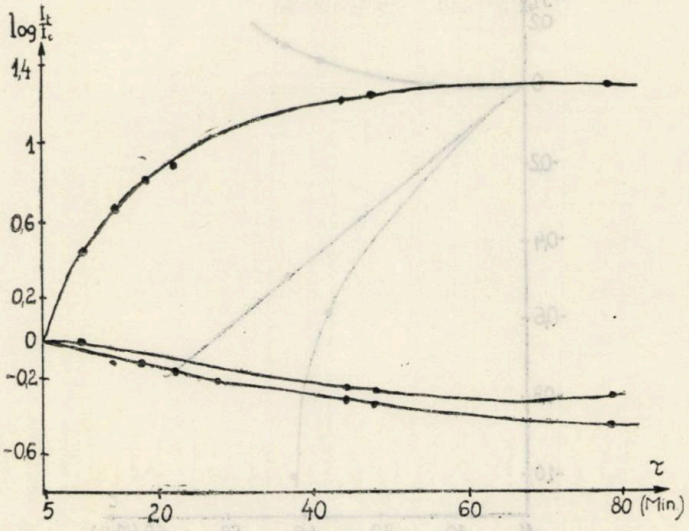


Abb. 3. Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit von Karbidpulver, das mie Schweröl getränkt wurde :
a — CaC_2—I ; b — CaC_2—II ; c — $Ca(OH)_2$.

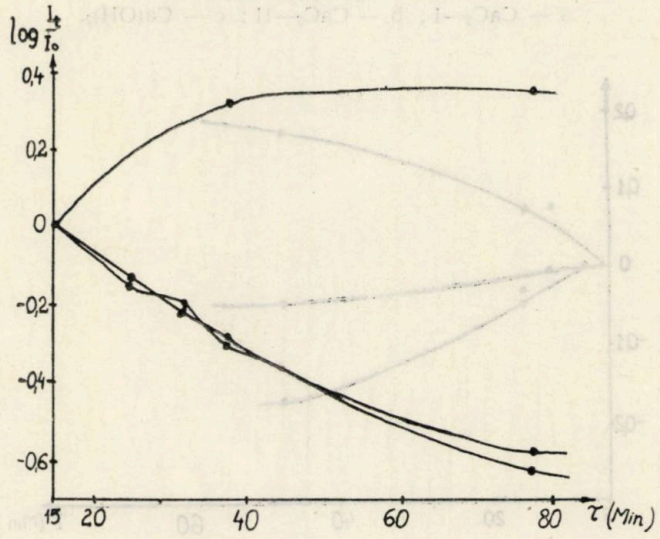


Abb. 4. Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit von Karbidpulver, das mit 5% geschmolzenem Paraffin getränkt wurde :
a — CaC_2—I ; b — CaC_2—II ; c — $Ca(OH)_2$.

Das Einführen der Karbidproben in geschmolzenes Paraffin führte zu einem unterschiedlichen Verhalten der beiden polymorphen Modifikationen des Kalziumkarbids gegenüber Luftfeuchtigkeit, in Abhängigkeit von der Paraffinkonzentration im Gemisch. (Abb. 4, 5 und 6).

Bei den Proben mit kleinem Paraffingehalt verläuft die Hydrolyse noch mit vergrösserter Geschwindigkeit, da der schützende Effekt der Paraffins-

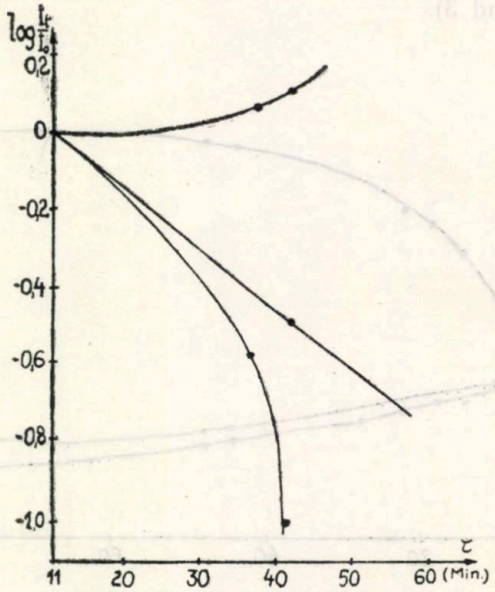


Abb. 5. Hydrolyse dudch Luftfeuchtigkeit von Karbidpulver, das mit 10% geschmolzenem Paraffin getränkt wurde:
a — CaC_2—I; b — CaC_2—II; c — $Ca(OH)_2$.

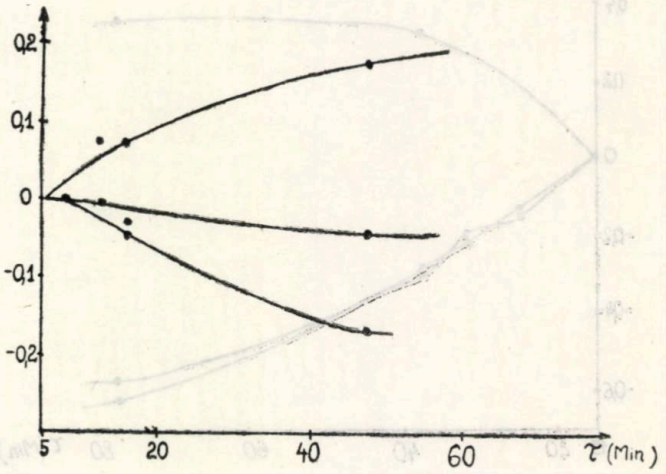


Abb. 6. Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit von Karbidpulver, das mit 15% geschmolzenem Paraffin getränkt wurde:
a — CaC_2—I; b — CaC_2—II; c — $Ca(OH)_2$.

schicht zu gering ist, genüber der Auswirkung der in den Pulverkörnern hervorgerufenen thermischen Spannung infolge des Kontaktes mit der heissen Paraffinschmelze. Die stufenweise Herabsetzung der Geschwindigkeit des Hydrolyservorgangs bei der Erhöhung der Paraffinkonzentration, bestätigt die obige Voraussetzung. Es konnte ausserdem festgestellt werden, dass parallel mit der Verminderung der Hydrolysegeschwindigkeit auch das unterschiedliche Verhalten der beiden polymorphen Modifikationen des Kalziumkarbids geringfügiger wird.

Zusammenfassend kann auf grund unserer Untersuchungen behauptet werden, dass die beiden Modifikationen CaC_2—I und CaC_2—II sich in bezug auf die Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit praktisch identisch verhalten. Die beiden Aba ten verhalten sich nur dann unterschiedlich, wenn sie vorher thermischen Spannungen unterworfen wei den (durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin), wobei CaC_2—II die stabilere Foi m ist.

Von den verwendeten hydrophobisierenden Zusätzen ergab nur ein Prozentsatz von 15% Paraffin ein befriedigendes Ergebnis. Diese Feststellung ermöglicht es, röntgenographische Präzisonsanalysen auf Karbidproben durchzuführen, da der amorphe Zusatz leichter Elemente die Linienintensitäten wenig beeinträchtigt und die Geschwindigkeit der Hydrolyse stark verringert.

LITERATUR

1. D. Becherescu, I. Boitan, F. Marx, I. Menessy. Bul. Şt. Tehn. al I.P.T. 1980. (bei der Redaktion abgegeben).

STUDII ÎN TEHNOLOGIA CARBIDULUI. VI. ASUPRA CAPACITĂŢII DE HIDRATARE A MODIFICAŢIILOR CRISTALINE A CaC_2

REZUMAT

În lucrarea de faţă s-a studiat comportarea la hidratare a unor probe de carbid de morfologie şi structură cristalină diferită. Masele folosite au fost elaborate într-un cuptor de laborator de tip micropilot şi conţin modificaţiile polimorfe CaC_2—I şi CaC_2—II în concentraţie variabilă.

Comportarea la hidroliză a carbidului s-a studiat prin analize röntgenografice, urmărindu-se influenţa unor adaosuri hidrofobizante.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara
SERIA CHIMIE
Tom 26(40) Fascicola 1 —1981

CERCETĂRI PRIVIND VALORIFICAREA DEŞEURILOR DE REFRACTARE MAGNEZITICE PROVENITE DE LA FABRICAREA STICLEI

DE

V. CRISTEA, R. FRIEDRICH, D. BECHERESCU

1. Introducere

Problema valorificării unor deşeuri industriale este din ce în ce mai importantă pentru ţările industriale.

Pentru ţara noastră, valorificarea deşeurilor de refractare, bogate în MgO, prezintă o importanţă economică deosebită, fiind legată de problema reducerii importului, deoarece oxidul de magneziu necesar fabricării refractarelor magnezitice este o materie primă procurată încă în mare măsură prin import. Efectele economice care ar rezulta prin recuperarea acestor deşeuri, sînt uşor de întrevăzut avînd în vedere preţul MgO importat, sau produs în ţară şi faptul că spre ex. numai pentru construcţia regeneratoarelor unui cuptor de topit sticlă pentru geamuri, sînt necesare cîteva sute de tone de cărămizi magnezitice.

După exploatare pe parcursul unei campanii de producţie, cărămizile magnezitice devin deşeu. Valorificarea acestor deşeuri prezintă pe lîngă avantajul economic amintit şi un alt avantaj. Astfel pentru fabricarea produselor magnezitice mai pretenţioase se recomandă deşeuri de cărămizi magnezitice. Folosirea acestora duce la o repartizare foarte uniformă a impurităţilor în produse şi în material se stabileşte un echilibru de fază. Se poate considera că în aceste deşeuri CaO liber practic lipseşte. Ca urmare, prepararea maselor pornind de la deşeuri devine mult mai uşoară şi permite realizarea unor produse de calitate superioară. Rezistenţa acestor produse la şoc termic, cît şi la acţiunea distructivă a agenţilor chimici este şi ea sensibil îmbunătăţită. [1], [2], [3], [4].

2. Încercări experimentale

Încercările experimentale s-au întreprins în scopul alegerii celui mai potrivit liant şi în scopul stabilirii tehnologiei şi a parametrilor tehnologici optimi la recuperarea deşeurilor de cărămizi magnezitice.

În această notă sînt prezentate numai datele dobîndite în urma folosirii ca liant a $MgSO_4 \cdot 7H_2O$. Aceste date au fost obţinute prin încercări la scară de laborator.

Recuperarea deşeurilor de cărămizi magnezitice sub formă tot de cărămizi se realizează în următoarele etape : îndepărtarea depunerilor şi a aderenţelor

de pe suprafaţa cărămizii, realizarea fracţiunilor granulometrice optime (prin zdrobirea şi mărunţirea cărămizilor), dozarea şi amestecarea fracţiunilor granulometrice împreună cu cantitatea optimă de liant, presarea cărămizilor şi uscarea lor. Nu se preconizează arderea cărămizilor obţinute, în condiţiile în care acestea dobîndesc, după uscare, rezistenţe suficiente pentru a putea fi manipulate.

„Materia primă" folosită a constituit-o cărămizile deşeu, rezultate în urma demolării ampilajului regeneratoarelor de la o fabrică de geamuri la încheierea campaniei de lucru.

Stabilirea reţetei granulometrice corespunzătoare unei compactităţi maxime a produsului s-a realizat urmărind variaţia volumului golurilor şi a densităţii aparente a probelor în funcţie de variaţia raportului între fracţiunile granulometrice.

Pentru a stabili dacă fracţiunile granulometrice rezultate după zdrobire şi mărunţire nu diferă prin compoziţia lor fazală, acestea au fost supuse analizei de raze X, la un aparat TUR-M-61. S-a pus astfel în evidenţă caracterul unitar al „materiei prime".

În tabelul 1 sînt prezentate rezultatele obţinute la alegerea compoziţiei granulometrice optime. Forţa de presare a fost 800 daN/cm^2, liantul folosit a fost soluţia de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ cu d=124 g/cm^3, iar probele au avut diametrul şi înălţimea egale. După fasonare probele au fost uscate timp de două ore în etuvă la 150 °C.

Tabelul 1

Dependenţa rezistenţei la compresiune şi a densităţii aparente de compoziţia granulometrică

	1	2	3	4	5	6
7—3 mm	40%	45%	50%	60%	65%	70%
3—0,120 mm	15%	15%	10%	15%	15%	15%
sub 0,120 mm	45%	40%	40%	25%	20%	15%
Densitatea aparentă (g/cm^3)	2,60	2,54	2,68	2,67	2,71	2,59
Rezistenţa la compresiune (daN/cm^2)	315	322	644	460	319	271

Din datele experimentale prezentate rezultă că granulometria care asigură o compactitate mai bună, respectiv o densitate aparentă mai mare, este cea corespunzătoare probei cu nr. 5 din tabelul 1, care se consideră deci optimă. Rezistenţa la compresiune a acestor probe (nearse şi presate unilateral) se consideră suficientă pentru manipularea lor. Deci proporţia optimă între cele trei fracţiuni granulometrice este: 7—3 mm=65% ; 3—0,120 mm=15% ; sub 0,120 mm=20%. Rezultatele care vor fi prezentate în continuare se referă la probe care au avut întotdeauna această compoziţie granulometrică. Cantitatea optimă de liant (soluţie de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ cu d=1,24 g/cm^3) s-a determinat urmărind variaţia densităţii aparente şi a rezistenţei la compresiune pe probe cu cantităţi variabile de liant, respectiv 4% ; 5% ; 6% ; 7% şi 8%. Probele au fost presate unilateral cu o forţă de 800 daN/cm^2 şi apoi uscate 2 ore la 150 °C. Rezultatele prezentate în figurile 1 şi 2 ilustrează un conţinut optim de liant de 7%.

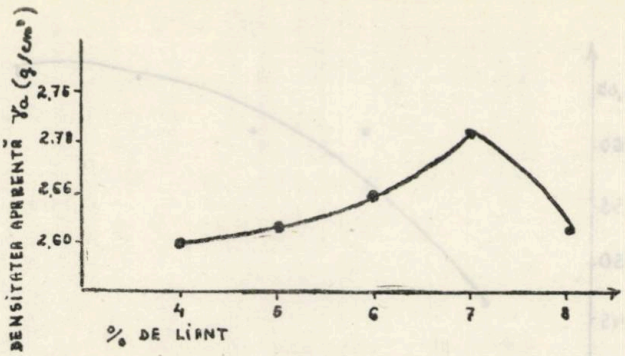


Fig. 1. Dependența între conținutul de soluție de liant și densitatea aparentă.

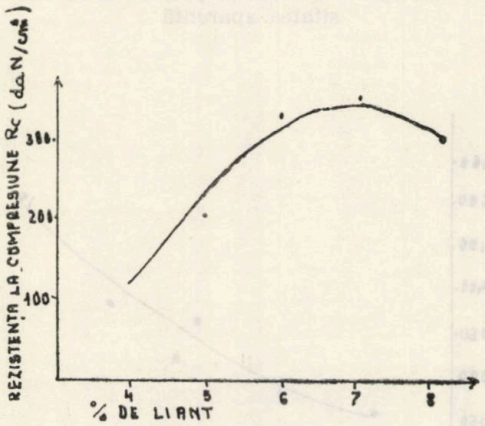


Fig. 2. Dependența între conținutul de soluție de liant și rezistența la compresiune.

În continuare, pe un alt lot de probe s-a determinat variația densității aparente și a rezistenței la compresiune cu forța de presare, conținutul de liant fiind de 7%. Presarea epruvetelor (de formă cilindrică, cu înălțimea și diametrul egale) s-a realizat la o presă hidraulică, cu 600, 800, 1 000, 1 200 și 1 500 daN/cm². Rezultatele obținute în urma acestor încercări sînt prezentate în figurile 3 și 4 și evidențiază creșterea densității aparente și a rezistenței la compresiune cu creșterea forței de presare la fasonare. Se poate considera că presarea cu o forță de 1 000 daN/cm² conferă probelor — după fasonare și uscare — o rezistență la compresiune (374 daN/cm²) suficientă pentru a permite o manipulare și înzidire a cărămizilor în deplină siguranță, fără a fi necesară arderea lor.

Menționăm că în toate cazurile prezentate, contracția la uscare a fost sub 1%.

Totodată s-a urmărit influența temperaturii de ardere asupra densității aparente și asupra rezistenței la compresiune. În acest scop probele pregătite în condiții optime (7% liant, forța de presare 1 000 daN/cm²) au fost arse într-un

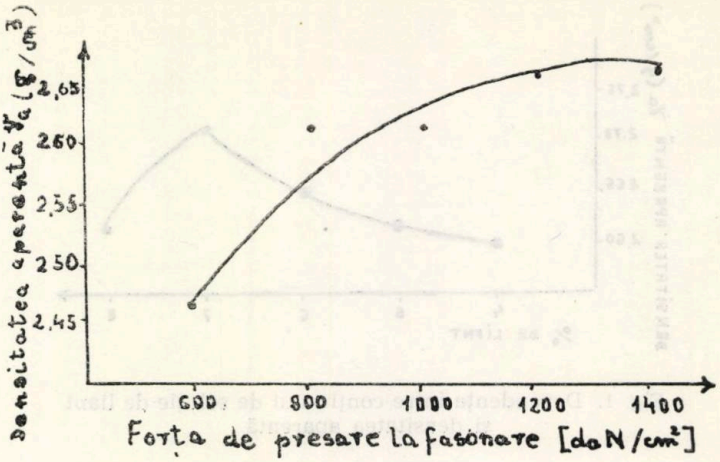


Fig. 3. Dependența între forța de presare la fasonare și densitatea aparentă.

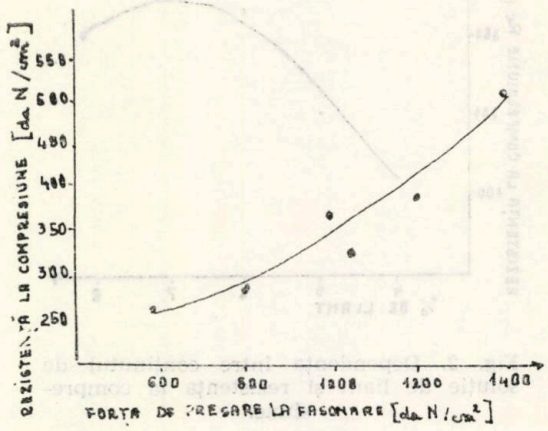


Fig. 4. Dependența între forța de presare la fasonare și rezistența la compresiune.

cuptor electric la temperaturi diferite, respectiv 600 °C, 800 °C, 1 000 °C, 1 200 °C și 1 400 °C. Durata palierului la temperatura de ardere a fost de 2 ore. Rezultatele dobîndite sînt prezentate în figurile 5 și 6.

Scăderea rezistenței la compresiune care apare la încălzire (între 600 °C—1 200 °C), precum și creșterea acestei rezistențe la peste 1 200 °C este în acord cu datele din literatură. Desigur prelungirea palierului la temperatura de ardere, este de presupus să conducă la o creștere a rezistenței la compresiune a probelor.

Contracția la ardere a fost sub 1% pentru toate probele.

Determinarea stabilității la șoc termic s-a făcut pe probe fasonate în laborator în condițiile optime, anterior stabilite. Încercările s-au făcut atît pe probe arse la 1 400 °C cît și pe probe nearse. Încălzirea probelor s-a făcut la 950 °C timp de 30 minute și a fost urmată de răcirea lor bruscă într-un curent de aer,

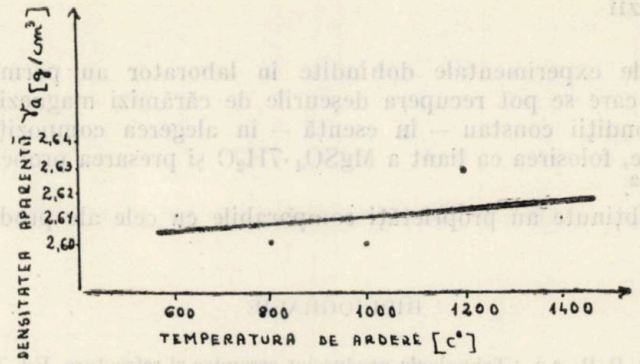


Fig. 5. Dependența între temperatura de ardere și densitatea aparentă

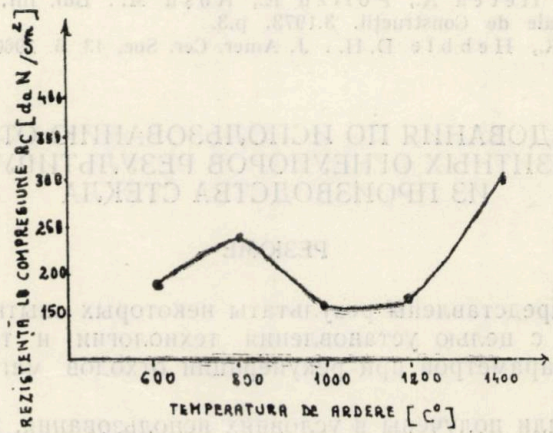


Fig. 6. Dependența între temperatura de ardere și rezistența la compresiune.

provenit de la un ventilator. Probele solicitate la șoc termic nu au prezentat fisuri sau pierderi în greutate semnificative nici după efectuarea a 30 de astfel de cicluri de încălzire—răcire.

În tabelul 2 sînt prezentate proprietățile unor probe obținute în laborator (probe nearse cu un conținut de 7% liant presate unilateral cu forța de 1 000 daN/cm²).

Tabelul 2

Valoarea unor proprietăți ale probelor obținute

Proprietatea	Valoarea proprietății
Densitatea aparentă	2,71 g/cm³
Capacitatea de absorbție	6,08%
Porozitatea aparentă	16,56%
Porozitatea totală	22,66%
Rezistența la compresiune	360 daN/cm²

3. Concluzii

Rezultatele experimentale dobîndite în laborator au permis stabilirea condițiilor în care se pot recupera deșeurile de cărămizi magnezitice.

Aceste condiții constau — în esență — în alegerea compoziției granulometrice optime, folosirea ca liant a $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ și presarea probelor cu peste 1 000 daN/cm^2.

Probele obținute au proprietăți comparabile cu cele ale produselor originale.

BIBLIOGRAFIE

1. Budnikov P. P. ș.a. : Tehnologia produselor ceramice și refractare. Ed. Tehnică. București 1960, p. 282. (traducere din l. rusă).
2. Gottardi V, Bonetti G.: Silicates Ind. 4. 1964, p. 129.
3. Solacolu S., Hetea A., Polizu E., Roșu M.: Bul. Inf. Doc. Tehn. pentru Materiale de Construcții. 3.1973, p.3.
4. Ensener G.R., Hebble D.H.: J. Amer. Cer. Soc. 43. 6. 1960, p. 292.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ОТХОДОВ МАГНЕЗИТНЫХ ОГНЕУПОРОВ РЕЗУЛЬТИРУЮШИХ ИЗ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛА

РЕЗЮМЕ

В работе представлены результаты некоторых опытных испытаний, произведенных с целью установления технологии и технологических оптимальных параметров при рекуперации отходов магнезитных огнеупоров.

Данные были получены в условиях использования, в качестве связывающего $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и свидетельствуют о возможности данной рекуперации.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara
SERIA CHIMIE
Tom 26(40) Fascicola 1 —1981

CERCETĂRI PRIVIND FOLOSIREA SERPENTINULUI DIN BANAT LA ELIMINAREA UNOR IONI METALICI DIN APE REZIDUALE INDUSTRIALE

DE

V. COCHECI, GEORGETA BURTICĂ, E. LÖRINCZI, SIDONIA HERMAN, RODICA PODE

Metalele grele alcătuiesc un grup important de elemente toxice, prezente în multe ape reziduale industriale. Ajunse în rîurile receptoare, acestea produc, în funcţie de concentraţia lor, tulburări ale echilibrului fizico-chimic şi biologic, cu consecinţe asupra tuturor folosinţelor din aval de punctul de deversare, inhibînd în acelaşi timp şi procesul de autoepurare naturală a apelor.

În literatura de specialitate se menţionează, printre alte metode de epurare, adsorbţia acestor metale din apele reziduale pe diferite mase adsorbante. Astfel, s-au efectuat cercetări de reţinere a ionilor Cd^{2+} pe apatită concentrată prin flotaţie [1]. Cercetătorii sovietici au studiat adsorbţia Cu, Ni, Co şi Mn, conţinuţi în apele reziduale, pe serpentin din regiunea Krasnodar, realizîndu-se o eliminare a Cu^{2+} de 100%, a Ni de 98%, iar a Co şi Mn de 86%. Adsorbantul epuizat poate fi folosit ca adaos la obţinerea îngrăşămintelor cu microelemente, sau din el se pot recupera metalele adsorbite [2].

În cercetările întreprinse de noi s-a urmărit adsorbţia Cu^{2+} şi Ni^{2+} pe serpentin din Banat, a cărei compoziţie stabilită cu ajutorul analizei structurale cu raze X, corespunde formulei $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, forma antigorit, fiind un hidrosilicat aluminomagnezian [3].

Serpentinul folosit în experimentări a fost concasat, măcinat şi clasat prin sita cu 1 840 ochiuri/cm^2, granulele avînd dimensiunea de 0,16 mm. În continuare a fost supus unui tratament termic pentru a-i îmbunătăţi proprietăţile de adsorbţie. Analiza roentgenografică a serpentinului tratat termic a pus în evidenţă existenţa compuşilor cu structura Mg_2SiO_4 (fosterit). Cu ajutorul metodei BET, folosind un aparat Sorptomatic 1 800 Carlo-Erba, s-a determinat suprafaţa specifică, valoarea obţinută fiind de 20 m^2/g.

Cercetările întreprinse în continuare au urmărit determinarea temperaturii optime a tratamentului termic aplicat serpentinului şi stabilirea condiţiilor optime de eliminare a ionilor Cu^{2+} şi Ni^{2+}. Adsorbţia pe serpentin a ionilor metalici s-a efectuat sub agitare, determinîndu-se în filtrat concentraţia ionilor metalici reziduali. Cuprul s-a determinat, pentru concentraţii mai mari de 1 g/dm^3, prin titrare cu triosulfat, iar pentru concentraţii mai mici s-a folosit metoda spectrofotometriei de adsorbţie atomică. Nichelul s-a determinat conform STAS 7987-69, prin metoda spectrofotometrică cu dimetilglioximă.

În vederea urmăririi influenţei temperaturii asupra proprietăţilor adsorbante ale serpentinului, acesta a fost tratat termic în intervalul 400—800 °C,

timp de 8 ore. Testarea proprietăților adsorbante s-a efectuat asupra unor ape preparate în laborator, cu o concentrație în cupru, respectiv în nichel de 3 g/dm^3.

În figura 1 este redată dependența gradului de eliminare a ionilor de Cu^{2+} și de Ni^{2+}, în funcție de temperatura de activare a serpentinului. În toate reprezentările grafice din această lucrare, curbele „a" se referă la gradul de eliminare al cuprului, iar curbele „b" la nichel.

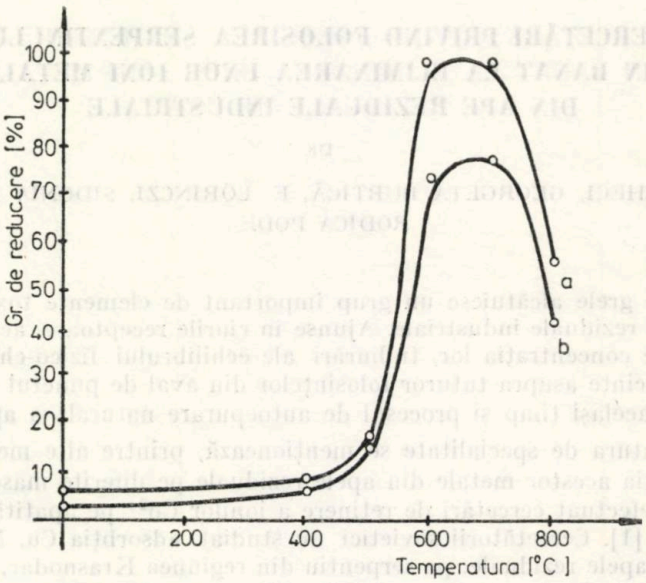


Fig. 1. Influența temperaturii de activare a serpentinului asupra gradului de reducere a Cu^{2+} și Ni^{2+}.

Se observă că odată cu creșterea temperaturii de activare a serpentinului, gradul de îndepărtare a Cu^{2+} și Ni^{2+} din apă crește, atingîndu-se un maxim pentru temperatura de 700 °C. Pierderile în greutate la calcinare variază cu temperatura, la 700 °C fiind de 10%.

Serpentinul tratat termic la temperatura de 700 °C a fost folosit în continuare, pentru studierea influenței celorlalți parametrii, asupra capacității acestuia de eliminare a Cu^{2+} și Ni^{2+}. Lucrînd cu un raport solid-lichid=1 : 20, pentru un timp de contact de 1 oră și folosind o apă cu un conținut de ioni metalici (Cu^{2+}, Ni^{2+}) de 3 g/dm^3, s-a urmărit influența agitării. Din fig. 2 se observă o mărire a gradului de reținere a ionilor de Cu^{2+} și Ni^{2+}, odată cu intensificarea agitării. Se poate considera ca optimă o turație în jur de 300 rotații/min, la care se obține o eficiență de 93,9% pentru Cu^{2+}, respectiv de 62% pentru Ni^{2+}.

La turația optimă determinată, menținînd raportul fazelor constant și lucrînd cu ape cu același conținut de Cu^{2+} și de Ni^{2+}, s-a urmărit influența duratei de adsorbție, asupra gradului de eliminare a Cu^{2+}, respectiv a Ni^{2+}. Rezultatele obținute sînt redate în fig. 3. Se remarcă o creștere pregnantă a gradului de eliminare a Cu^{2+}, odată cu mărirea timpului de contact pînă la două ore, cînd se obține o eficiență de 95,8%. Nichelul necesită o durată mai mare de contact, de cca 3—4 ore, pentru a se obține rezultate corespun-

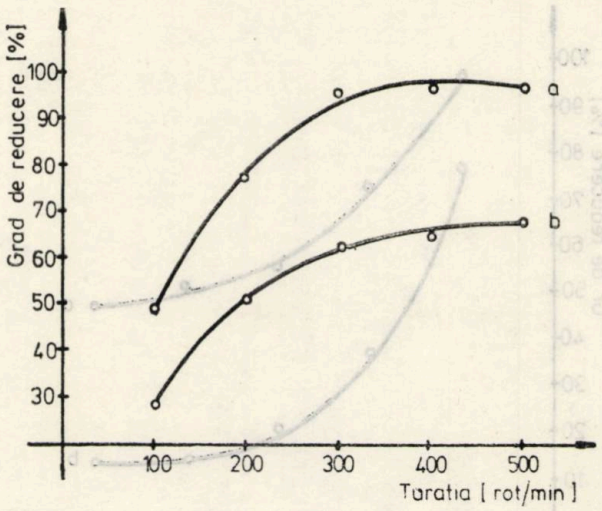


Fig. 2. Influența vitezei de agitare asupra gradului reducere a Cu^{2+} și Ni^{2+}.

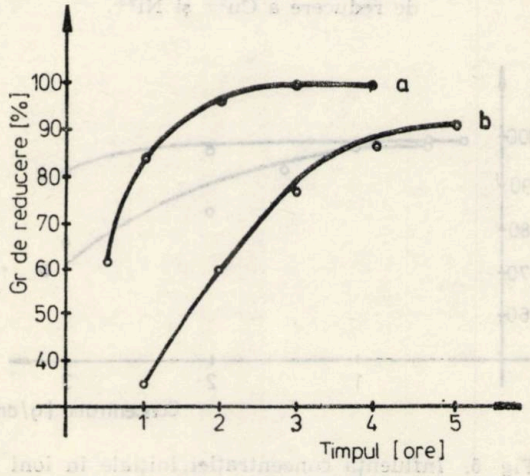


Fig. 3. Influența timpului de contact asupra gradului de reducere a Cu^{2+} și Ni^{2+}.

zătoare. Creșterea timpului de contact peste această limită, influențează puțin gradul de eliminare al Ni^{2+}.

Lucrînd cu raporturi diferite solid : lichid și menținînd constanți ceilalți parametrii stabiliți anterior, se constată că la raporturi mai mari solid : lichid, eficiența eliminării Cu^{2+} și a Ni^{2+} crește, așa după cum reiese din figura 4, obținîndu-se la raportul 1 : 20 o eliminare de cca 96% pentru Cu^{2+} și de aproximativ 76% pentru Ni^{2+}.

Influența concentrației inițiale în Cu^{2+} și în Ni^{2+} a soluțiilor, asupra gradului de adsorbție a serpentinului, este redată în figura 5. Se observă că în cazul soluțiilor cu concentrații mici de cca 1 g/dm^3, atît Cu^{2+} cît și Ni^{2+} sînt adsor-

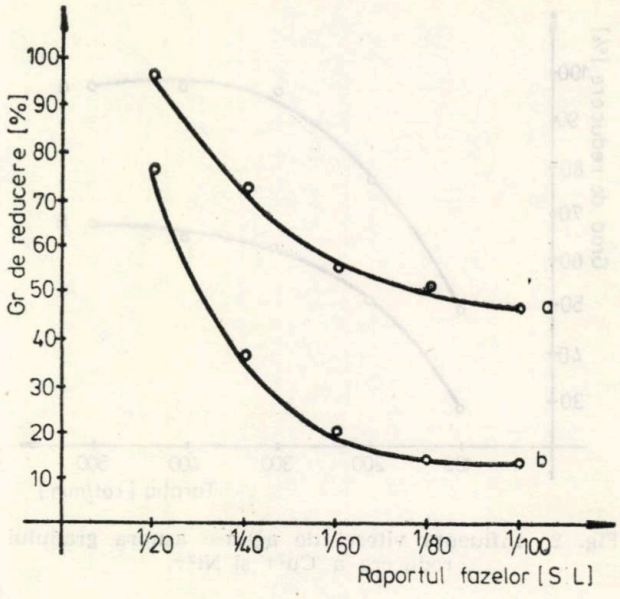


Fig. 4. Influența raportului fazelor asupra gradului de reducere a Cu^{2+} și Ni^{2+}.

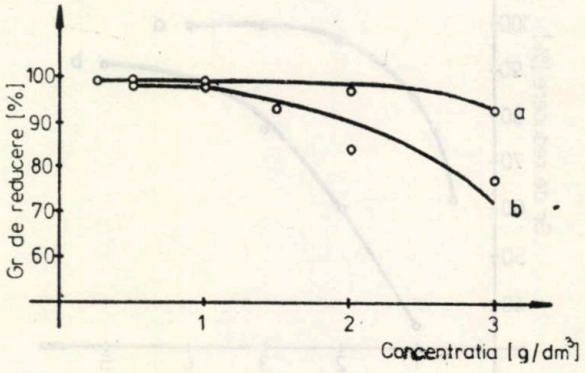


Fig. 5. Influența concentrației inițiale în ioni metalici a soluției asupra gradului de reducere a Cu^{2+} și Ni^{2+}.

biți practic total. Deoarece cantitatea de cupru și de nichel adsorbită variază cu concentrația lor în soluție inițială, s-a urmărit stabilirea dependenței între cantitatea de Cu^{2+}, respectiv Ni^{2+}, adsorbită de unitatea de masă de serpentin și concentrația acestor ioni rămasă în soluție la echilibru, dependență descrisă satisfăcător de ecuația lui Freundlich [4].

Cu ajutorul datelor prezentate în tabelul 1 s-a trasat izoterma de adsorbție pentru Cu^{2+} (fig. 6). Semnificația constantelor a și 1/n rezultă din grafic, după logaritmarea ecuației izotermei :

$$\log \frac{x}{m} = \log a + \frac{1}{n} \log c$$

Tabelul 1

Concentrația de echilibru mg/dm³	$\frac{x}{m}$	$\log \frac{x}{m}$	log c
1,5249	146,15	2,1047	0,1832
1,4614	122,00	2,0863	0,1647
Cu^{2+} 1,3343	99,52	1,9979	0,1052
0,7624	88,96	1,9091	—0,1078
0,2270	57,19	1,7573	—0,6430
2,4702	61,48	1,7887	0,3927
2,2930	60,33	1,7805	0,3604
Ni^{2+} 2,0978	58,39	1,7737	0,3217
1,6346	58,36	1,7661	0,2186
0,7172	47,37	1,6755	0,1443

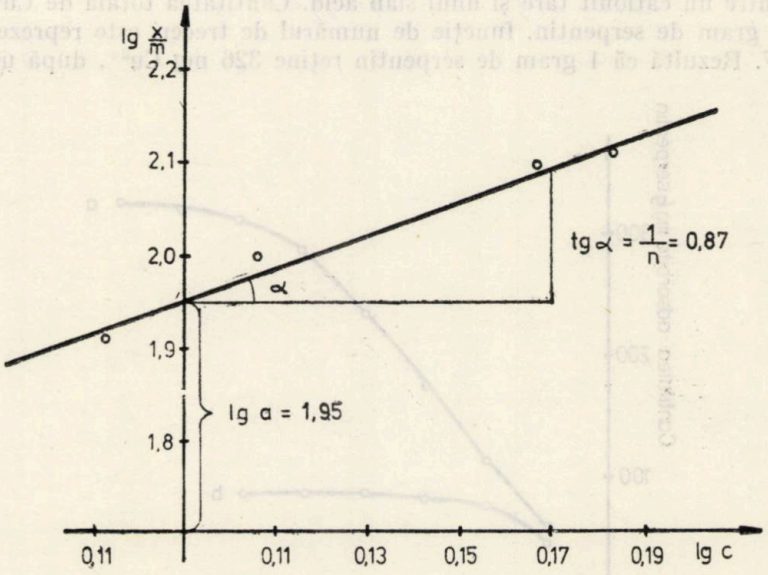


Fig. 6. Izoterma de adsorbție a Cu^{2+} pe serpentin activat.

Tabelul 2

Nr. de treceri	Cu^{2+} rezid. mg/dm³	Cu^{2+} ads. total mg/dm³	Reducere %	Cu^{2+} schimb ionic mg/dm³	Mg^{2+} mg/dm³
1	0,1680	2 999,83	99,0	2 319,0	887,6
2	0,2285	2 999,77	99,0	2 319,0	887,6
3	0,2325	2 999,76	99,0	2 319,0	887,6
4	1,3450	2 998,65	99,0	2 319,0	887,6
5	380,10	2 619,90	72,0	1 874,3	717,3
6	1 710,50	1 289,50	42,0	1 016,6	389,0
7	2 700,40	299,50	9,0	—	—
8	2 990,50	9,50	0,3	—	—

S-au obținut, astfel, următoarele valori : $\log a = 1{,}95$; $\frac{1}{n} = 0{,}87$. Procedînd analog pentru cazul nichelului, folosind datele din tabelul 1, s-au obținut următoarele valori : $\log a = 1{,}70$; $\frac{1}{n} = 0{,}25$.

S-a determinat în continuare capacitatea maximă de adsorbție a serpentinului, în condițiile optime stabilite. Pentru Cu^{2+} rezultatele experimentale sînt redate în tabelul 2, concentrația inițială a soluției în Cu^{2+} fiind de 3 g/dm^3.

Se observă din tabelul 2 că după primele patru treceri, cuprul este adsorbit în proporție de 99%, la cea de a cincea trecere în proporție de 72%, pentru ca la cea de a opta trecere randamentul de adsorbție să fie doar de 0,3%. Prezența Mg^{2+}, în soluția rezultată în urma procesului de adsorbție (tab. 2), este un indiciu că are loc un schimb ionic, în proporție mai mare de 75%, ionii Cu^{2+} înlocuind ionii Mg^{2+} din serpentin, restul Cu^{2+} fiind adsorbit fizic în porii materialului adsorbant. Această concluzie a impus calculul capacității de schimb a serpentinului, obținîndu-se valoarea de 318 mg Cu^{2+}/g serpentin, ceea ce situează serpentinul, din punct de vedere al proprietăților de schimb ionic, între un cationit tare și unul slab acid. Cantitatea totală de Cu^{2+} adsorbită pe gram de serpentin, funcție de numărul de treceri este reprezentată în figura 7. Rezultă că 1 gram de serpentin reține 326 mg Cu^{2+}, după un număr

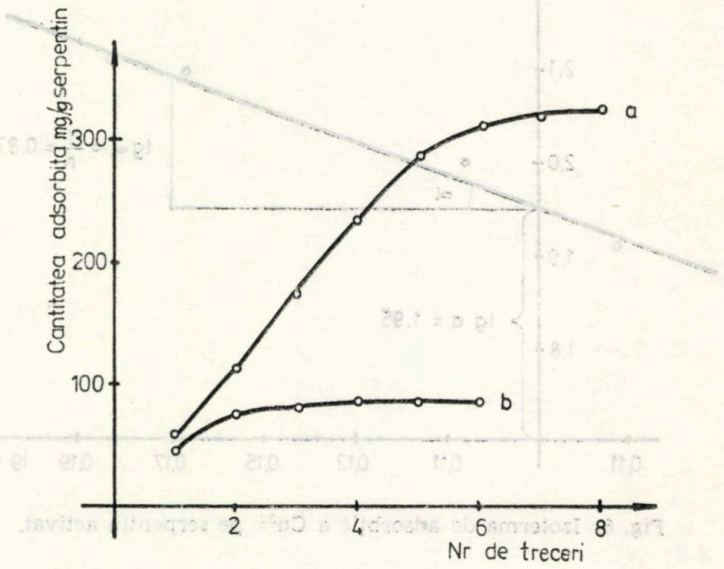


Fig. 7. Capacitatea maximă de reținere a serpentinului în funcție de numărul de treceri a soluției.

de opt treceri succesive. În aceeași figură, curba „b" redă cantitatea de nichel adsorbită după 6 treceri, rezultînd că 1 gram de serpentin reține doar 83,9 mg Ni^{2+}. Comparînd rezultatele obținute în urma adsorbției pe serpentin a Cu^{2+} și Ni^{2+}, reiese că Cu^{2+} este adsorbit în cantitate mai mare decît Ni^{2+}, de asemenea timpul de contact, în cazul Cu^{2+} este mai mic (2 ore), față de cel necesar eliminării Ni^{2+} (3—4 ore).

S-a studiat adsorbția celor două elemente Cu^{2+} și Ni^{2+} din ape conținînd cei doi ioni în proporții diferite. Determinările au fost efectuate, în condițiile optime stabilite pentru ionul care se adsoarbe mai greu, nichelul. Rezultatele experimentale obținute sînt redate în figura 8. Se observă o eliminare practic

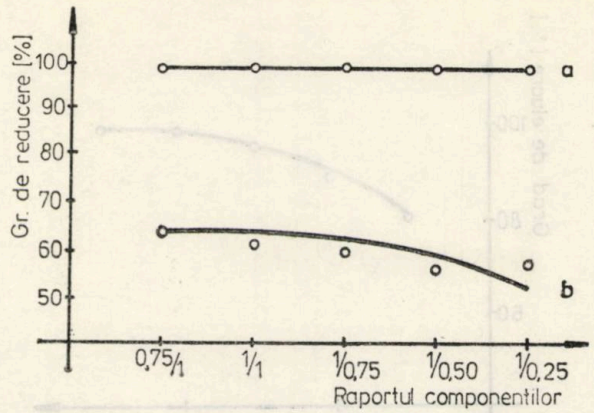


Fig. 8. Influența raportului componenților Cu^{2+}/Ni^{2+} asupra gradului de reducere pe serpentin activat.

totală a ionilor de cupru din apă, nichelul reținîndu-se într-o proporție mult mai mică de fiecare dată. Rezultă deci o reținere preferențială a ionilor de Cu^{2+}.

În continuare s-au studiat condițiile de recuperare a cuprului din serpentinul epuizat. Pentru eluarea cuprului s-a folosit acidul clorhidric. Fazele au fost supuse agitării și separate apoi prin filtrare, analizîndu-se concentrația Cu^{2+} în soluția obținută.

Lucrîndu-se cu un raport solid : lichid = 1 : 10 și cu o durată de agitare de 30 minute, s-a urmărit influența concentrației acidului clorhidric asupra gradului de eluare a cuprului (fig. 9). Se constată o creștere a gradului de eluare a cuprului, odată cu creșterea concentrației acidului. Se poate considera concentrația acidului de 4—5%, drept concentrație optimă. În acest caz se obține un grad de eluare a Cu^{2+} de aproximativ 80%.

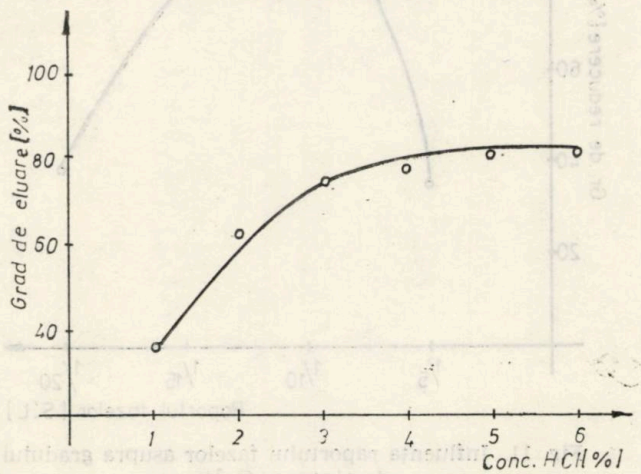


Fig. 9. Influența concentrației HCl asupra gradului de eluare a Cu^{2+}.

Menținînd constant raportul solid : lichid de 1 : 10 și folosind o soluție de HCl 5%, s-a urmărit influența duratei de contact asupra gradului de eluare (fig. 10). Se constată o creștere a gradului de eluare, odată cu mărirea duratei de contact pînă la 2—2,5 ore, se obține o eficiență de 99%.

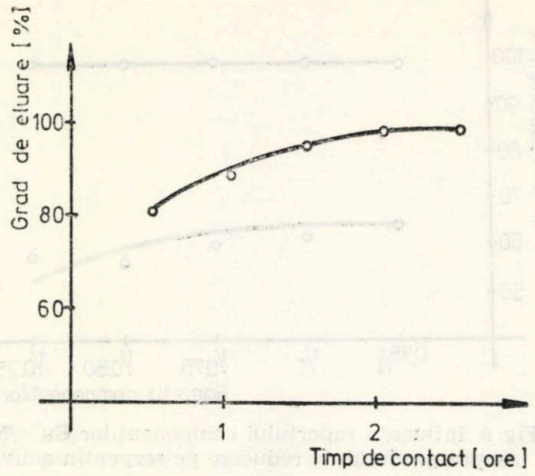


Fig. 10. Influența timpului de contact asupra gradului de eluare a Cu^{2+}.

Cercetîndu-se influența raportului solid : lichid, asupra gradului de eluare al cuprului din serpentinul epuizat, se constată (fig. 11), că gradul de eluare este maxim pentru raportul solid : lichid de 1 : 10.

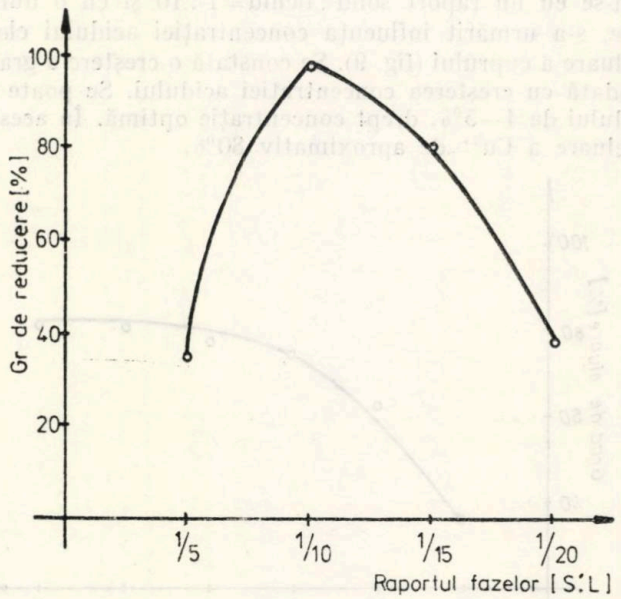


Fig. 11. Influența raportului fazelor asupra gradului de eluare a Cu^{2+}

Din datele experimentale de mai înainte rezultă că 1 g serpentin adsoarbe 326 mg Cu^{2+}. Prin tratarea acestui serpentin cu o soluție de HCl 5%, la un raport solid : lichid de 1 : 10 și pentru un timp de contact de 2 ore, eluatul conține 31,4 g Cu^{2+}/dm^3. Pentru o soluție cu o asemenea concentrație literatura de specialitate indică mai multe posibilități de utilizare. Serpentinului

rezultat în urma eluării Cu^{2+}, i s-a determinat structura cu ajutorul spectrelor de raze X. În compoziția sa nu s-a identificat Cu^{2+}.

Cercetările efectuate, au evidențiat faptul că serpentinul rezultat în urma eluării cuprului, are proprietăți de adsorbție reduse, dovadă fiind faptul că chiar din soluții diluate, cu 0,3 g Cu^{2+}/dm^3, adsoarbe Cu^{2+} doar în condițiile unei durate de contact, mult mai mare decît durata optimă a procesului, stabilită mai înainte. S-a încercat restabilirea capacității de adsorbție a serpentinului, prin tratarea termică a acestuia la temperaturi cuprinse între 300—700 °C timp de 4 ore. Serpentinul regenerat termic, a fost testat cu soluții de 3,17 g Cu^{2+}/dm^3, la un raport solid : lichid = 1 : 20 și o durată de contact de 4 ore. Rezultatele determinărilor sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Nr. probei	Temp. de tratare °C	Cu^{2+} rezidual g/dm³	Cu^{2+} adsorb. g/dm³	Gradul de adsorbție %
1	300	2,2239	0,9531	30,0
2	500	1,5885	1,5885	50,0
3	600	1,9062	1,2708	40,0
4	700	1,9062	1,2708	40,0

Din tabelul 3 se constată realizarea unui grad de adsorbție de 50%, pentru temperatura de regenerare a serpentinului de 500 °C ; la celelalte temperaturi, gradul de adsorbție este mai mic.

Pentru a lămuri această scădere a capacității de adsorbție, serpentinul tratat termic la 500 °C a fost supus analizei roentgenografice. Așa după cum era de așteptat, în structura sa nu s-au mai identificat compuși de tipul Mg_2SiO_4, deoarece în decursul procesului a avut loc schimbul ionic între Cu^{2+} și Mg^{2+}, iar apoi la eluare între H^+ și Cu^{2+}. Prin tratamentul termic eventualii hidroxilați existenți s-au transformat în structuri amorfe, ce nu mai sînt evidențiate de spectrul de raze X.

Cu același serpentin regenerat termic s-a încercat adsorbția Cu^{2+} din soluții mai diluate, de concentrație 0,3 g/dm³, lucrîndu-se cu un raport solid : lichid = = 1 : 20 și o durată de agitare de 2 ore. S-a constatat îndepărtarea practic totală a Cu^{2+} din aceste soluții. Rezultă deci că, serpentinul regenerat termic se poate utiliza doar în cazul soluțiilor cu concentrații mici de Cu^{2+} (cca 0,3 g/dm³), prezentînd o capacitate de schimb sensibil mai mică, decît cea inițială.

Pe baza datelor obținute, în continuarea lucrărilor, s-a urmărit comportarea serpentinului în cazul unor ape reziduale industriale complexe, cu conținut de Cu^{2+} și Ni^{2+}, cum sînt cele de la electroliza cuprului și de la acoperiri galvanice.

Apa reziduală de la electroliza cuprului a avut un conținut de 1,42 g Cu^{2+}/dm^3 și de 0,61 g Ni^{2+}/dm^3.

Lucrîndu-se în condițiile optime stabilite anterior și aplicînd un procedeu de adsorbție în trei trepte, s-a obținut o eliminare a cuprului de 88% în prima treaptă, de 89% în treapta a doua, respectiv de 99% în cea de a treia treaptă, iar pentru nichel de 1,8% în prima treaptă, de 84% în treapta a doua, respectiv de 99% în treapta a treia, realizîndu-se în final o reducere considerabilă a ionilor de Cu^{2+} și Ni^{2+} pînă la 0,001 mg/dm³.

Apele reziduale de la acoperiri galvanice utilizate în experimentări, au fost de două tipuri ; primul tip cu un conținut de 21 mg Cu^{2+}/dm^3, iar celălalt cu 3,51 g Ni^{2+}/dm^3. Cuprul din primul tip de ape a fost îndepărtat total, printr-o singură trecere. Pentru îndepărtarea nichelului au fost necesare trei trepte de adsorbție obținîndu-se eficiențe de 75% după prima treaptă, 82% după a doua, respectiv 89% în cea de a treia treaptă.

Concluzii

Din cercetările întreprinse rezultă că, serpentinul posedă proprietăți bune de adsorbant, el putînd fi utilizat cu succes la eliminarea Cu^{2+} și Ni^{2+}, conținuți în cantități variabile în unele tipuri de ape reziduale industriale. S-au stabilit condițiile optime ale procesului, care au fost apoi verificate pe ape reziduale de la electroliza cuprului și de la acoperiri galvanice.

Metoda poate fi aplicată în practică, deoarece serpentinul se găsește în cantități mari în țara noastră fiind un produs ieftin și avînd proprietăți adsorbante bune, putînd asigura o epurare recuperativă avansată a apelor reziduale cu conținut de ioni metalici (Cu^{2+}, Ni^{2+}).

Serpentinul epuizat poate fi folosit ca pudrant pentru îngrășămintele complexe și totodată pentru adăugarea de microelemente în aceste îngrășăminte.

BIBLIOGRAFIE

1. Kihlsted P. G., Siirak J., Svanfeldt G., — Institutionen för mineralberedning, Kungl. Tekniska Högskolen, Stockholm, 1976 p. 670.
2. Dibina P. B., Gherasimenko B. D., Himia i himiceskaia tehnologhia, T XVII, nr. 9. 1974 p. 1371.
3. Drăgulescu C., Tribunescu P., Gogu Olga, — Buletinul științific și tehnic al Inst. Politehnic Timișoara, tom 9(23), fascicola 1, ianuarie—iunie 1964, p. 29.
4. Cocheci V., David B., — Buletinul „Comunicări Stiințifice și Tehnice" Institutul Politehnic Timișoara, anul II, 1956, p. 3.

RESEARCHES ON THE USING OF NATIVE SERPENTINE TO THE REMOVAL OF SOME METALLIC IONS FROM WASTE WATERS

SUMMARY

Researches had in view to establisch the adsorption properties of serpentine from Banat region for some metallic ions adsorption (Cu^{2+}, Ni^{2+}) from industrial waste waters.

Studies followed the establishment of the optimal conditions of the adsorption process, and then its verification to the purification of waste waters rezulted from copper electrolyse and galvanotechnics.

The method has a good applicability because it provides the advanced recovering treatment of waste waters containing Cu^{2+} and Ni^{2+}, and exhausted serpentine is proper to be used as powder agent in complex fertilizers.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara
SERIA CHIMIE
Tom 26(40) Fascicola 1 —1981

FOLOSIREA POLIELECTROLIŢILOR INDIGENI LA TRATAREA APELOR DE SUPRAFAŢĂ

Nota I. Polielectroliţi anionici şi polimeri neionici

DE

V. COCHECI, ADRIANA MARTIN, GEORGETA BURTICĂ, SMARANDA MÂŞU

Eficienţa coagulării trebuie apreciată în strînsă legătură şi cu celelalte faze ale proceselor de tratare şi de epurare a apelor (decantare, filtrare), acordîndu-se o atenţie deosebită proprietăţilor floculelor: densitate, compresibilitate, filtrabilitate.

În privinţa îmbunătăţirii calităţii floculelor o mare contribuţie a avut-o descoperirea adjuvanţilor de coagulare, care asigură formarea unor flocule mari, dense şi grele.

Utilizarea adjuvanţilor de coagulare în tehnologia apei, datează din 1936 şi i se datorează lui Baylis, care a utilizat în acest scop „silicea activă".

După descoperirea lui Baylis, numărul adjuvanţilor de coagulare a crescut vertiginos, într-un timp foarte scurt. Adjuvanţii de coagulare sintetici au fost descoperiţi relativ tîrziu, în jurul anului 1950, dar producţia lor a crescut rapid şi s-a diversificat foarte mult. Au fost denumiţi polielectroliţi (de la polimeri electroliţi) sau floculanţi. Ei se obţin prin polimerizare, au masă moleculară mare şi grupe funcţionale ionizabile. În funcţie de aceste grupe active, se pot împărţi în polielectroliţi anionici, cationici şi polimeri neionici (care nu prezintă grupe funcţionale ionizabile).

Pot fi utilizaţi singuri, sau împreună cu alţi agenţi de coagulare şi sînt eficienţi, atît pentru coagularea şi flocularea particulelor coloidale, cît şi pentru condiţionarea nămolurilor.

Polielectroliţii anionici conţin grupări ionizabile cu sarcină negativă şi au greutăţi moleculare de ordinul milioanelor. Sînt adjuvanţi tipici de coagulare, determinînd mărirea dimensiunilor particulelor în suspensie, în majoritatea cazurilor independente de *p*H-ul, turbiditatea, duritatea apei [1] [2].

Mecanismul de acţiune al polielectroliţilor depinde de compoziţia lor chimică şi de caracterul ionic al grupelor active.

Polimerii anionici şi neionici se adsorb probabil pe particule coloidale şi în continuare se formează punţi de legătură, care conduc la împînzirea şi destabilizarea sistemului coloidal [3].

Unele din fenomenele implicate în procesul de coagulare sînt influenţate de configuraţia în soluţie a polimerului, de viteza de difuziune şi de transport, de mărimea şi de forma moleculei de polimer.

Un polimer neutru, linear, flexibil, poate să ia, prin rotire în jurul legăturilor simple, orice configuraţie compatibilă cu lungimea legăturilor fixe, cu unghiurile respective şi cu orice restricţie sterică posibilă.

Într-un polimer linear ionizat, devenit poliion, toate configurațiile compatibile cu caracteristicile sale geometrice rămîn posibile.

Respingerea dintre sarcinile de același fel din poliioni, cauzează variația entalpiei libere pentru diferite configurații. Astfel, entalpia liberă a configurațiilor compacte este relativ mare, față de entalpia liberă a moleculelor desfășurate [4].

Într-o soluție cu constantă dielectrică mare, polielectroliții tind să adopte o configurație întinsă (descolăcită).

Domeniul de acțiune al forțelor de respingere între diferitele grupe ionice ale unui polimer, depinde de tăria ionică a soluției, datorită existenței dublului strat difuz de contraioni din jurul poliionului. Contraionii stratului difuz, acționează ca un scut, care reduce raza efectivă de respingere, dintre segmentele de aceeași sarcină ale unui polimer. La soluții cu concentrație mică, numărul absolut de contraioni atrași de polimer fiind foarte mic, protecția lor este insuficientă pentru a preveni respungerea dintre grupele ionizate ale poliionului și în consecință apare o configurație destinsă, descolăcită.

La concentrații ionice mari, numărul contraionilor atrași de poliioni este mare și prin urmare domeniul efectiv de acțiune al forțelor de respingere este micșorat. Segmentele ionizate se vor apropia în acest caz mai mult unele de altele, rezultînd o configurație compactă.

O descriere calitativă, reprezentată grafic, a influenței tăriei ionice asupra configurației polielectrolitului în soluție, este redată în figura 1.

Lucrarea de față își propune determinarea eficienței polielectroliților anionici și al polimerilor neionici de tip Medasol (elaborați de ICPAO-Mediaș), în procesul de coagulare, aplicat asupra unor ape de suprafață.

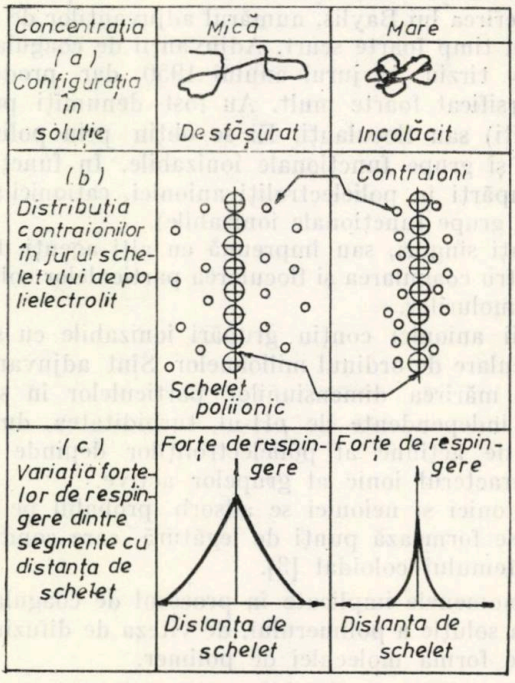


Fig. 1. Influența tăriei ionice asupra configurației moleculelor de polielectrolit în soluție apoasă.

Polimerii Medasol sînt produşi macromoleculari pe bază de acrilamide, avînd grupe ionizabile în cazul polielectroliţilor anionici şi cationici şi fără grupe ionizabile în cazul polimerilor neionici.

Cele mai reprezentative produse Medasol testate au fost : Medasol TA 2400, neionic, cu masă moleculară medie, Medasol TA 7500, neionic, cu masă moleculară mare, Medasol TA 2430, cu masă moleculară medie şi Medasol TA 7530, anionic, cu masă moleculară mare.

Rezultatele obţinute la coagularea cu polielectroliţi, utilizaţi atît ca şi coagulanţi cît şi ca adjuvanţi de coagulare, au fost comparate cu cele obţinute la coagularea cu sulfat de aluminiu.

Studiile experimentale de coagulare au fost efectuate după Jar-test. Pentru aceasta s-a folosit un agitator mecanic cu mai multe braţe şi turaţie reglabilă de tip DEGREMONT FLH 6. În pahare cu volume egale de apă s-au adăugat doze crescînde de reactivi de coagulare. Probele au fost agitate timp de două minute cu o turaţie de 220 ture/minut, iar apoi 10 minute lent, cu o turaţie de 25 ture/minut. Au fost lăsate pentru sedimentare 30 minute, după care s-a determinat turbiditatea reziduală. Corectarea *p*H-ului s-a făcut cu o soluţie de NaOH, respectiv de H_2SO_4 de 5—30%. Doza optimă de coagulant s-a considerat aceea, pentru care turbiditatea reziduală a fost de 10° SiO_2.

În condiţiile optime, astfel stabilite, s-au efectuat determinări, atît asupra calităţii supernatantului urmărindu-se turbiditatea, oxidabilitatea, potenţialul zeta (PZ), curba de sedimentare gravimetrică, cît şi asupra nămolului rezultat, pentru care s-au determinat rezistenţa specifică şi coeficientul de compresibilitate, care exprimă cantitativ proprietăţile de filtrare ale nămolurilor şi care reprezintă parametri determinanţi în alegerea procedeelor de condiţionare şi deshidratare a acestora.

Primul set de determinări a urmărit stabilirea eficienţei coagulării folosind doar polielectroliţi de tip Medasol. Au fost utilizaţi polielectroliţi anionici şi polimeri neionici cu masă moleculară mare (seria 75) şi medie (seria 24), ca reactivi de coagulare la probe de apă cu turbidităţi cuprinse în domeniul 112—812° SiO_2.

Din figurile 2 şi 3 se observă că în cazul utilizării polimerilor neionici Medasol 7500 cu masă moleculară mare, respectiv Medasol 2400 cu masă moleculară medie, la tratarea unei ape de suprafaţă cu o turbiditate iniţială (T_i) de 812° SiO_2, s-a obţinut o reducere a turbidităţii pînă la 120° SiO_2, respectiv 250° SiO_2, adică cu aproximativ 70—85% faţă de turbiditatea iniţială.

Din figurile 4, 5 şi 6, care se referă la utilizarea polielectroliţilor anionici Medasol 7530, cu masă moleculară mare, respectiv Medasol 2430 cu masă moleculară medie, la tratarea unor ape de suprafaţă cu T_i cuprinsă între 112° SiO_2 şi 550° SiO_2, rezultă că s-a obţinut o reducere a turbidităţii pînă la valori de 15—50° SiO_2, adică cu 80—93%, faţă de turbiditatea iniţială, atît la *p*H-uri de 5 şi 6, cît şi în domeniul bazic, la *p*H=10.

Al doilea grup de determinări a fost efectuat pe probe de apă tratate cu coagulant (sulfat de aluminiu) şi polielectroliţi.

Utilizarea adjuvanţilor de coagulare de tip Medasol, anionici şi neionici în cantităţi de 0,04—0,6 mg/dm^3 au permis reducerea dozei de sulfat de aluminiu cu 25%. Rezultatele obţinute la coagularea cu 75% din doza optimă

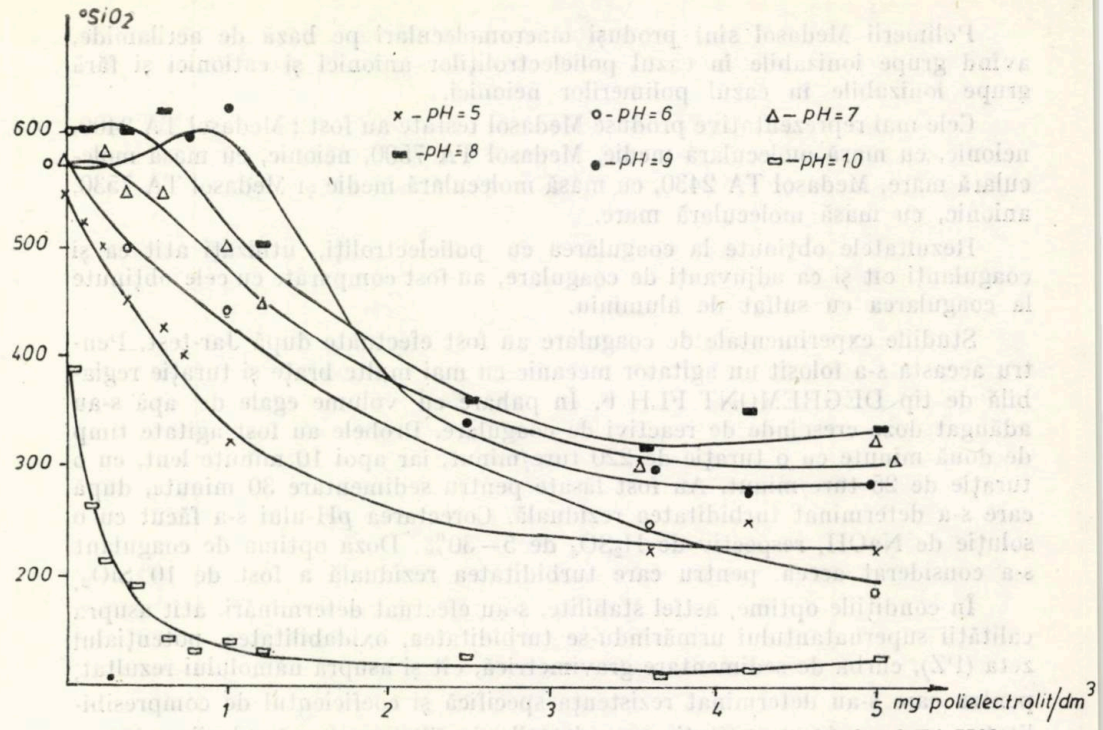


Fig. 2. Variația turbidității în funcție de doza de polielectrolit Medasol TA 7500 pentru probe de apă cu $T_t = 812{,}5°$ SiO_2.

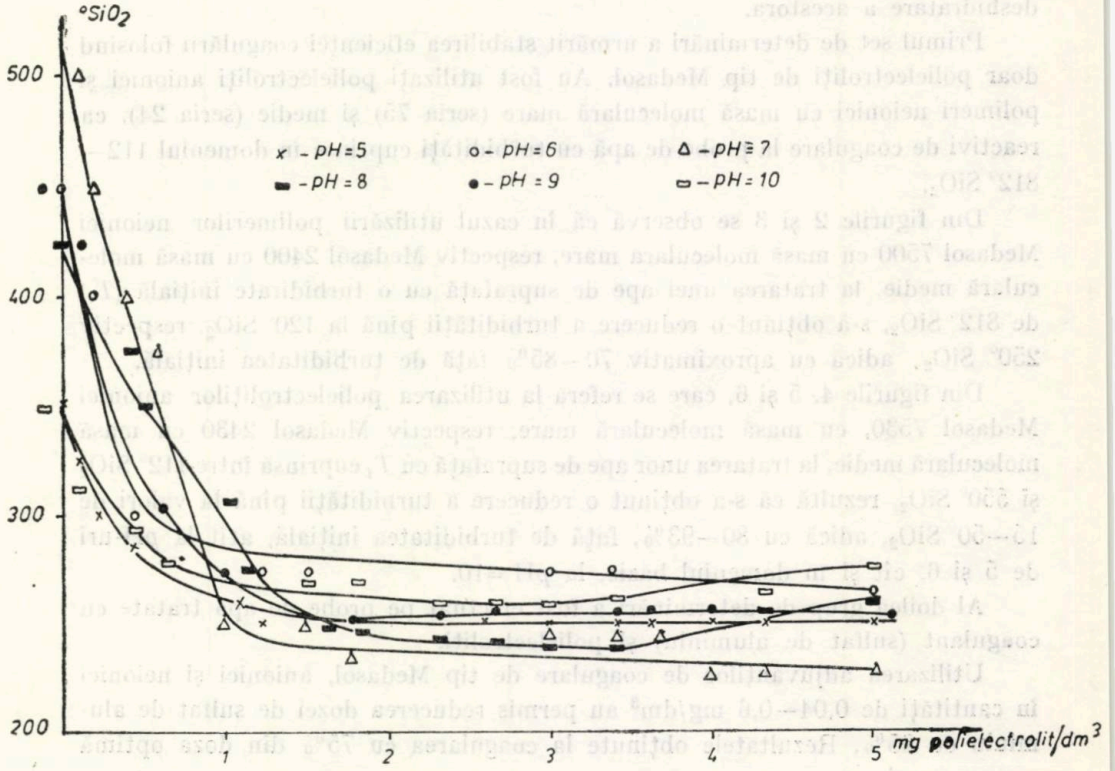


Fig. 3. Variația turbidității în funcție de doza de polielectrolit Medasol TA 2400 pentru probe de apă cu $T_t = 812{,}5°$ SiO_2.

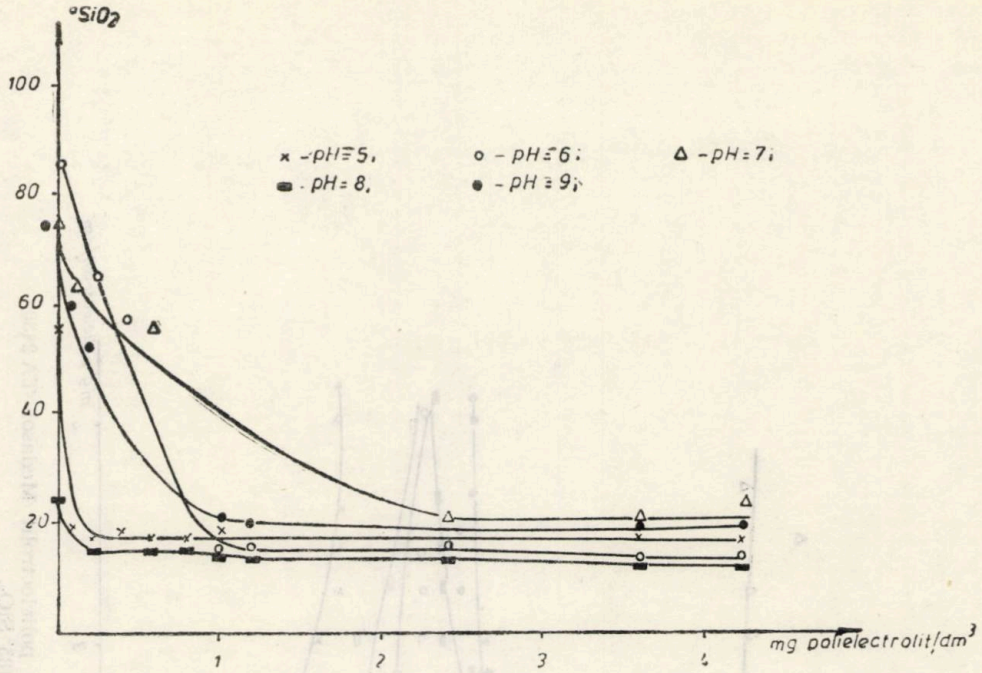


Fig. 4. Variaţia turbidităţii în funcţie de doza de polielectrolit Medasol TA 7530 pentru probe de apă cu $T_t = 112{,}5°\ SiO_2$.

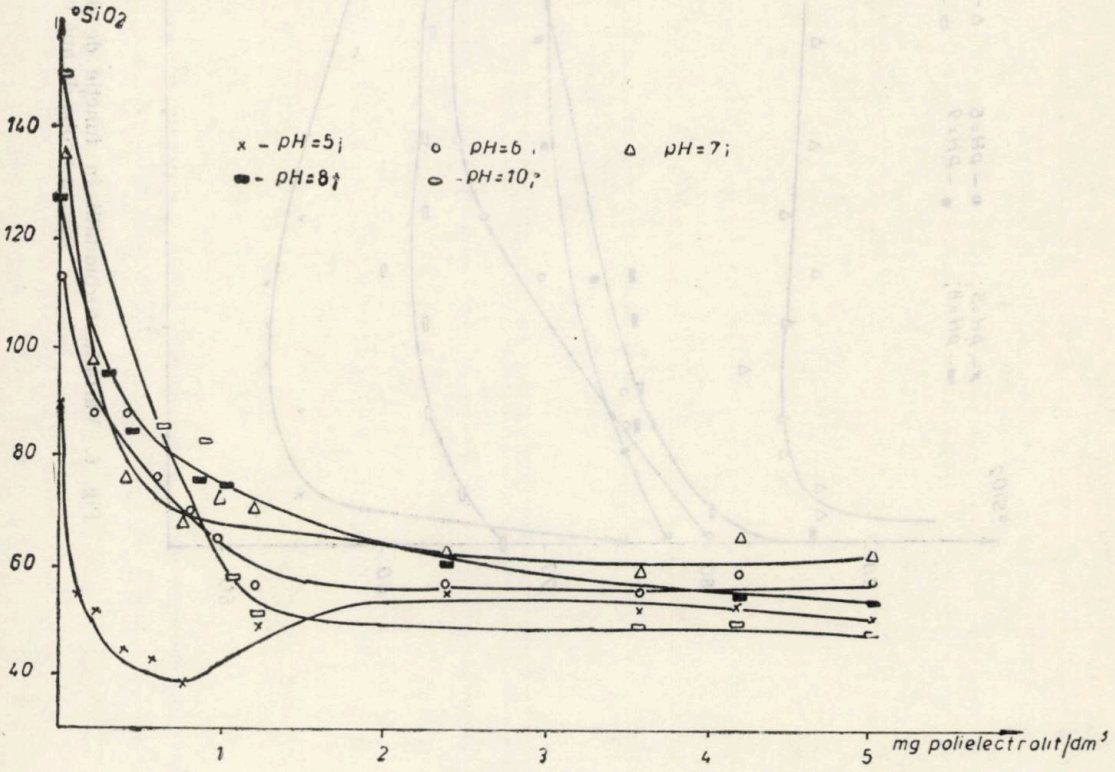


Fig. 5. Variaţia turbidităţii în funcţie de doza de polielectrolit Medasol TA 7530 pentru probe de apă cu $T_t = 550°\ SiO_2$.

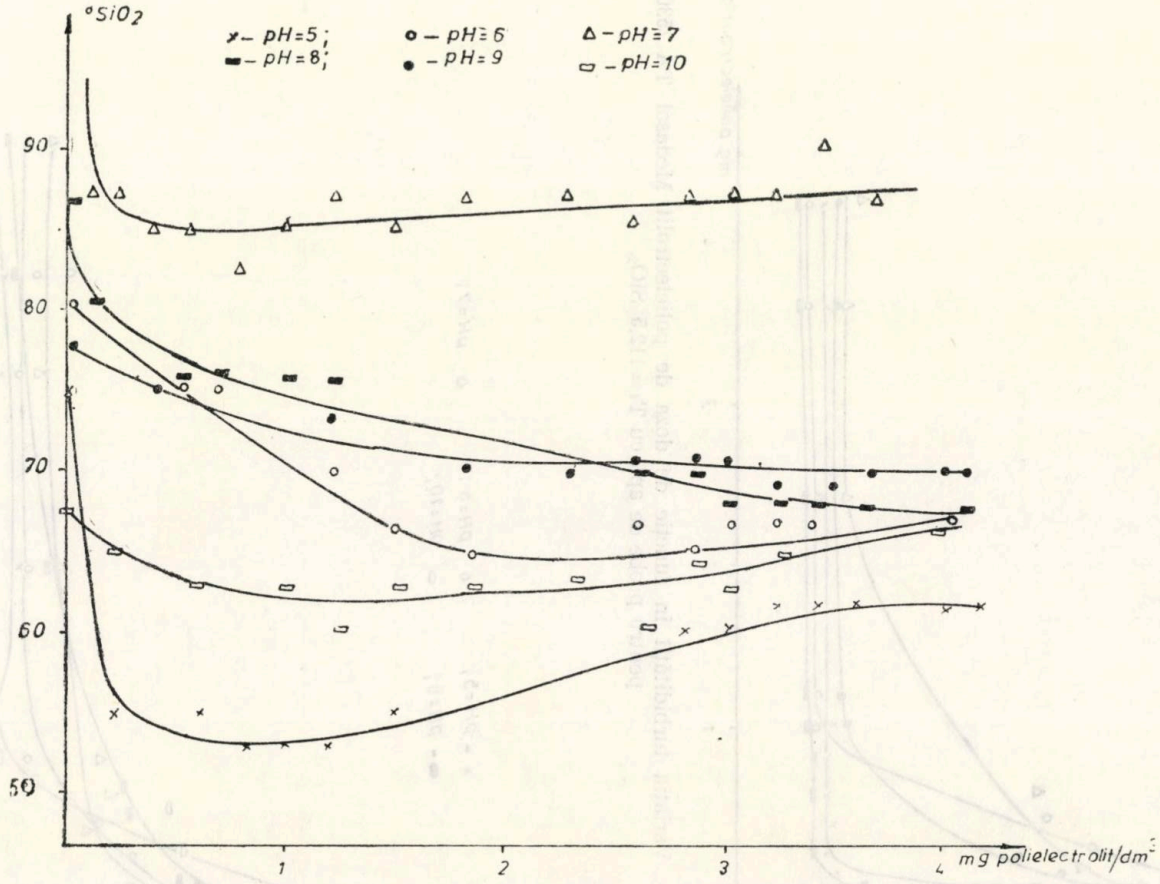


Fig. 6. Variația turbidității în funcție de doza de polielectrolit Medasol TA 2430 pentru probe de apă cu $T_f = 185°$ SiO_2.

de sulfat de aluminiu şi polielectroliţi sînt apropiate ca valori cu cele, care se obţin la coagularea numai cu sulfat de aluminiu, tabel 1.

Variaţia oxidabilităţii precum şi variaţia potenţialului Zeta, în condiţiile de coagulare menţionate mai înainte, este redată spre exemplificare în tabelele 2 şi 3. Potenţialul Zeta a fost determinat cu un aparat Zeta-metru manual tip ZM-77.

Tabelul 1

Nr. crt.	Turbiditatea iniţială a apei în °SiO_2	Doza optimă de sulfat de aluminiu în mg/dm³	Grad de reducere a turbidităţii %	Reactivi de coagulare				Grad de reducere al turbidităţii %
				Tipul Sulfat de aluminiu	Doza 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu mg/dm³	Tipul Polielectrolit	Doza Polielectrolit la doza optimă mg/dm³	
1	112,5	2,05	91,1	—	1,53	Medasol TA 7530	0,8	92,2
2	275,0	5,09	96,4	—	3,82	Medasol TA 7530	1,3	96,4
3	525,0	3,6	98,1	—	2,7	Medasol TA 7530	0,05	97,0
4	550,0	3,69	98,2	—	2,01	Medasol TA 7530	0,15	98,2
5	625,0	8,5	98,4	—	6,5	Medasol TA 7530	0,22	97,8
6	185,0	4,32	94,6	—	3,24	Medasol TA 2430	0,05	93,5
7	275,0	5,09	96,4	—	3,82	Medasol TA 2430	0,25	94,6
8	525,0	3,6	98,1	—	2,7	Medasol TA 2430	0,1	96,4
9	137,5	1,89	92,7	—	1,41	Medasol TA 7500	0,45	93,4
10	300,0	4,77	96,6	—	2,69	Medasol TA 7500	0,05	96,2
11	137,5	1,89	92,7	—	1,41	Medasol TA 2400	0,4	93,0
12	300,0	4,77	96,6	—	2,69	Medasol TA 2400	0,45	95,0
13	212,5	4,5	94,9	—	3,37	Separan AP 30 anionic	0,4	94,1
14	250,0	2,7	96,0	—	2,02	Prestol 300 neionici	0,4	96,0

Tabelul 2

Nr. crt.	Turbiditatea iniţială a apei în °SiO_2	Tipul de polielectrolit	Oxidabilitatea — CCO — Mn mgO_2/dm^3		
			Apă iniţială	Apa tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu	Apa tratată cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu + polielectrolit
1	112,5	Medasol TA 7530	7,5	3,1	2,4
2	525,0	Medasol TA 7530	24,0	2,7	2,5
3	112,5	Medasol TA 2430	7,5	3,1	3,1
4	525,0	Medasol TA 2430	24,0	2,7	3,1
5	137,5	Medasol TA 7500	6,0	3,2	3,6
6	137,5	Medasol TA 2400	6,0	3,2	3,1
7	212,5	Separan AP 30 anionic	28,6	16,0	21,0
8	250,0	Prestol 300 neionic	25,0	15,0	10,5

Tabelul 3

Nr. crt.	Turbiditatea inițială a apei în $^{\circ}SiO_2$	Tipul de polielectrolit	Potențialul Zeta în mV		
			Apa inițială	Apa tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu	Apa tratată cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu+ polielectrolit
1	112,5	Medasol TA 7530	—16,5	—13,4	—16,6
2	525,0	Medasol TA 7530	—11,7	—9,7	—10,7
3	112,5	Medasol TA 2430	—16,5	—13,4	—13,8
4	525,0	Medasol TA 2430	—11,7	—9,2	—11,2
5	137,5	Medasol TA 7500	—18,7	—11,2	—10,2
6	137,5	Medasol TA 2400	—18,7	—11,2	—10,4
7	212,5	Separan AP 30	—12,4	—10,6	—10,2
8	250,0	Prestol 300	—14,4	—12,5	—13,5

În scopul evidențierii vitezei de depunere a suspensiilor au fost trasate curbele de sedimentare gravimetrică, cu ajutorul unei balanțe Sartorius tip 4000, atît pentru apa brută cît și pentru probele de apă, tratate în condițiile menționate mai înainte. Spre exemplificare se dau curbele din figura 7. Din examinarea lor rezultă că la un timp de sedimentare de cca 20 minute, se obține o depunere a suspensiilor de aproximativ 80%, în cazul coagulării cu sulfat de aluminiu, de 88% pentru coagularea cu sulfat de aluminiu și polielectrolit și de 70% pentru apa brută.

Nămolurile rezultate, în urma coagulării apei cu sulfat de aluminiu la doza optimă, au fost studiate comparativ cu cele rezultate la coagularea cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu și cu doza optimă de polielectrolit. În tabelul 4 sînt prezentate rezultatele acestor determinări. Se observă că, atît

Tabelul 4

Reactivi de coagulare	Presiunea mm Hg	Viscozitatea (η 22 °C) g/cm. s	Densitatea nămolului (ρ) g/cm	Panta dreptei (b)	Rezistență specifică (r) cm/g	Coeficient de compresibilitate (s)
Sulfat de aluminiu la doza optimă 4,5 mg $\frac{Al^{3+}}{dm^3}$	250	$0{,}9579 \cdot 10^{-2}$	1,05209	0,230076	$1{,}1023 \cdot 10^{11}$	0,940
	368	$0{,}9579 \cdot 10^{-2}$	1,05209	0,227200	$1{,}5962 \cdot 10^{11}$	
	455	$0{,}9579 \cdot 10^{-2}$	1,05209	0,224130	$1{,}94818 \cdot 10^{11}$	
Sulfat de aluminiu (75% din doza optimă) și polielectrolit Medasol 7530 la doza optimă 0,05 mg/dm³	250	$0{,}9579 \cdot 10^{-2}$	1,075883	0,4939	$2{,}3594 \cdot 10^{11}$	0,272
	368	$0{,}9579 \cdot 10^{-2}$	1,075883	0,4000	$2{,}8100 \cdot 10^{11}$	
	455	$0{,}9579 \cdot 10^{-2}$	1,075883	0,3750	$3{,}25957 \cdot 10^{11}$	

nămolurile rezultate în urma coagulării cu sulfat de aluminiu, cît și cele rezultate în urma coagulării cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu și cu doza optimă de polielectrolit, se situează în categoria nămolurilor cu filtrabilitate medie, avînd rezistență specifică (r) convențională de ordinul 10^{11} cm/g. Coeficientul de compresibilitate (S), în ambele cazuri este mai mic decît unitatea, însă nămolul obținut la tratarea cu coagulant și polielectrolit anionic Medasol, seria 75, are un coeficient de compresibilitate de 3,5 ori mai mic, decît cel obținut la tratare numai cu sulfat de aluminiu.

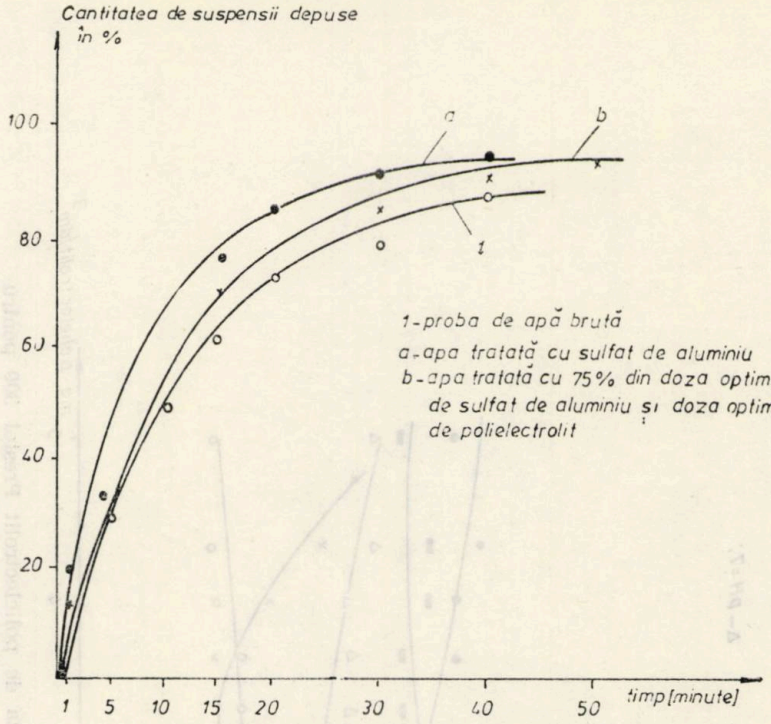


Fig. 7. Curba de sedimentare gravimetrică.

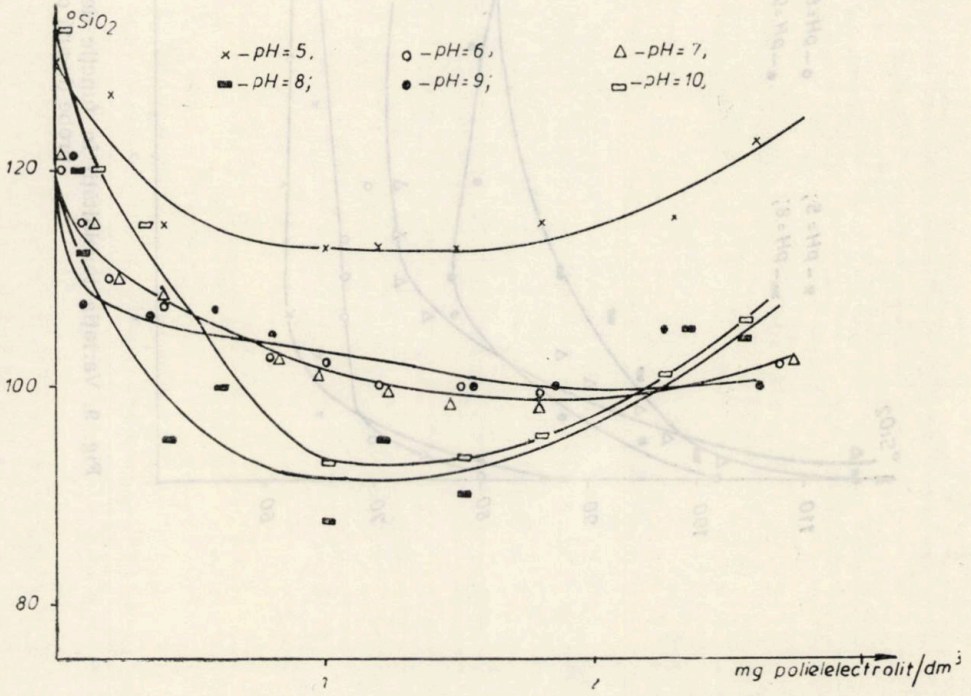


Fig. 8. Variația turbidității în funcție de doza de polielectrolit Separan AP 30 pentru probe de apă cu $T_i = 212{,}5°\ SiO_2$.

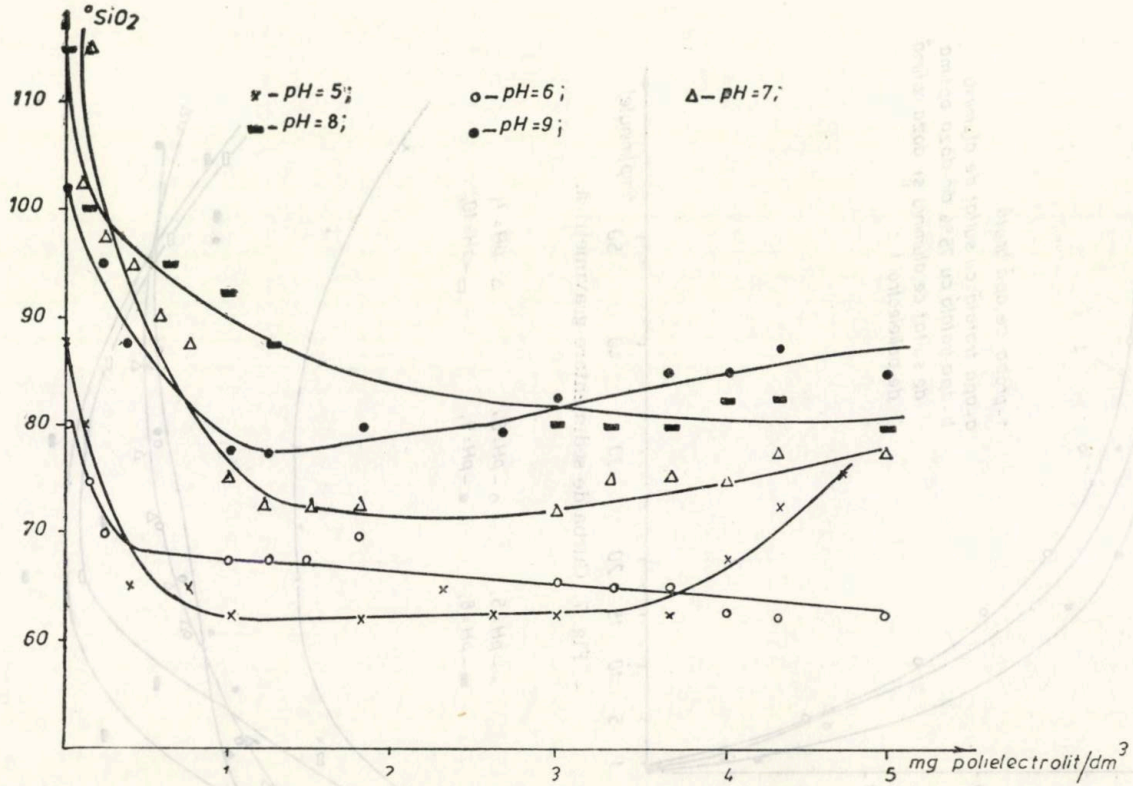


Fig. 9. Variaţia turbidităţii în funcţie de doza de polielectrolit Prestol 300 pentru probe de apă cu $T_t = 250°$ SiO_2.

În continuarea cercetărilor s-a urmărit eficiența polimerilor indigeni, comparativ cu a produselor similare străine de tip Separan AP 30 (anionic) și Prestol 300 (neionic). Rezultatele obținute pot fi urmărite în figurile 8,9 precum și în tabelele 1—3. Din aceste date rezultă că polielectroliții indigeni de tip Medasol au o eficiență similară cu a celor străine.

Testarea toxicității produselor de tip Medasol s-a efectuat în colaborare cu catedra de Microbiologie a Institutului de Medicină din Timișoara, asupra unor culturi microbiene reprezentative, a șoarecilor și asupra culturilor celulare.

Polielectroliții Medasol anionici și neionici sînt lipsiți de acțiune bacteriostatică și de acțiune toxică asupra faunei la concentrații mai mici de 0,01%. La concentrații mai mici de 0,0001% nu au acțiune toxică nici asupra culturilor celulare.

Concluzii

Utilizarea polielectroliților anionici de tip Medasol, singuri, ca agenți de coagulare a dus la rezultate corespunzătoare, realizîndu-se reduceri de 80—93%, față de turbiditatea inițială, pentru apele cu turbidități cuprinse între 112 și 550° SiO_2.

Polimerii neionici de tip Medasol, utilizați singuri, după cum era de așteptat, dau rezultate mai slabe, asigurînd reduceri doar de 70—85%, în cazul tratării unor ape cu turbidități ridicate.

Folosirea lor ca adjuvanți de coagulare, în asociere cu sulfatul de aluminiu, a condus la rezultate bune, permițînd și reducerea dozei de coagulant cu 25%. Cantitatea necesară de polielectrolit a fost de 0,04—0,6 mg/dm^3, în funcție de încărcarea apei inițiale. În general apele cu turbidități mai mici necesită doze mai mari, decît apele cu turbidități mai mari.

Utilizarea polielectroliților Medasol ca adjuvanți de coagulare au ca efect formarea și depunerea rapidă a flocoanelor. Separarea lor are loc în faza de agitare lentă în maxim 3 minute, pe cînd la tratarea apei numai cu sulfat de aluminiu este necesar un timp mai mare pentru formarea flocoanelor, iar sedimentarea se face mult mai lent.

Utilizarea polielectrolitului anionic Medasol, ca adjuvant de coagulare, la tratarea apelor cu o doză redusă de sulfat de aluminiu, conduce la nămoluri cu coeficient de compresibilitate mic, ceea ce lărgește gama posibilităților de tratare a acestora.

Polielectroliții indigeni anionici de tip Medasol dau rezultate și au comportare asemănătoare cu a polielectrolitului anionic Separan AP 30 al firmei DOW Chemical, iar polimerii neionici de tip Medasol cu produsul Prestol 300 al firmei Bayer.

Polielectroliții Medasol, anionici și neionici, sînt lipsiți de acțiunea bacteriostatică și de acțiune toxică asupra faunei la concentrații mai mici de 0,01%. La concentrații mai mici de 0,0001% nu au acțiune toxică nici asupra culturilor celulare.

Avînd în vedere efectele și dozele comparabile cu ale produselor străine se poate trage concluzia că folosirea în tehnologia apei, a polielectroliților anionici și a polimerilor neionici indigeni de tip Medasol, asigură îmbunătățirea procesului de coagulaie și reducerea însemnată ale consumurilor de coagulanți minerali, estimată la milioane lei pe an.

BIBLIOGRAFIE

1. Cohen, J. M., Rourke G. A., Woodward R. L., Natural and Synthetic Polyelectrolytes as Coagulant Aids, JAWWA, aprilie, 1958, p. 50, 463.
2. Cocheci V. şi colaboratorii, Bazele Tehnologiei Chimice, vol. II, Litografie, IPT „Traian Vuia", 1979, p. 68.
3. Black A. P., Ball, A. L., Bondet L. A., JAWWA, febr. 1959, p. 247—263.
4. Kaspar D. R., Theoretical and experimental investigation of the floculation of charged particles in aqueous solution by polyelectrolytes of opposite charge, California Institute of Technology, Pasadena, California, 1971.

THE USING OF NATIVE POLYELECTROLYTES TO THE SURFACE WATERS TREATMENT

SUMMARY

The researches' purpose was to test the Medasol anionic polyelectrolytes and non-ionic polymers in the coagulation and the treatment of surface waters.

Using only Medasol anionic polyelectrolytes as coagulation agents, we obtained a decrease of water turbidity of 80—93%, for waters with a turbidity range : 112—550° SiO_2.

The results obtained using only Medasol non-ionic polymers in the treatment of surface waters with high turbidities were weaker allowing only a decrease of water's turbity of 70—85%.

Using those compounds as coagulation aids, together with allum sulphates as coagulation agents, we obtained good results, e.g. the decrease of coagulant dose with 25%, a good floculation and a rapid settling of the flocs.

The resulting sludges in water treatment with Medasol anionic polyelectrolytes as coagulation aids, have a small compressibility coefficient, which allowes to vary the methodes of sludge treatment.

The use of Medasol polyelectrolytes in water treatment ensures the improvement of the coagulation process and the decrease of the consumption of mineral coagulants.

The doses of polyelectrolytes used in water treatment don't have a toxic activity on water's flora and fauna.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26(40) Fascicola 1 —1981

STUDII ASUPRA PROCESULUI DE OBŢINERE A ÎNGRĂŞĂMINTELOR COMPLEXE. IV

DE

A. IOVI, C. HAIDUC

Unul din procedeele moderne de obţinere a îngrăşămintelor complexe concentrate are la bază prelucrarea rocilor fosfatice cu acid azotic. Procesul industrial constă din mai multe faze [1]. Neutralizarea cu amoniac a soluţiilor N : P, rezultate în urma procesului de descompunere cu acid azotic a rocilor fosfatice şi separarea parţială a azotatului de calciu prin răcire, constituie o fază importantă a procesului.

Compoziţia soluţiei N : P depinde de natura rocii fosfatice, de condiţiile procesului de descompunere a acesteia cu acid azotic (excesul de acid azotic faţă de cantitatea teoretic necesară) şi de condiţiile procesului de separare a azotatului de calciu cristalizat. Neutralizarea cu amoniac a soluţiei N : P determină compoziţia produsului finit şi raportul între elementele nutritive. Gradul de solubilitate în apă a P_2O_5 din îngrăşăminte este determinat de gradul de separare a azotatului de calciu prin răcire, respectiv de raportul Ca : P din soluţia N : P supusă neutralizării. Gradul de solubilitate a P_2O_5 în citrat de amoniu, respectiv conţinutul de P_2O_5 asimilabil de către plante, este determinat de regimul de neutralizare cu amoniac a soluţiilor de N : P cu un anumit raport Ca : P.

În vederea evitării unor greutăţi tehnologice, la obţinerea anumitor sorturi de îngrăşăminte complexe, pentru fiecare tip de rocă fosfatică, respectiv pentru fiecare compoziţie a soluţiei N : P, este necesar să se stabilească condiţiile opime ale procesului de neutralizare.

Întrucît în literatura de specialitate nu sînt date suficiente cu privire la dependenţa solubilităţii P_2O_5 în apă şi citrat de amoniu funcţie de raportul Ca : P şi regimul de neutralizare cu amoniac a soluţiilor N : P, s-a pus problema studierii acestei faze pentru cunoaşterea condiţiilor optime ale procesului de neutralizare în vederea obţinerii unor sorturi de îngrăşăminte cu conţinut maxim de P_2O_5 asimilabil de către plante.

În lucrări anterioare [2—6] s-au prezentat studiile de laborator, privind procesul de neutralizare cu amoniac a soluţiilor N : P cu un anumit raport Ca : P, rezultate prin prelucrarea rocilor fosfatice cu acid azotic şi separarea azotatului de calciu prin răcire.

În prezenta lucrare se redau cercetările de laborator asupra procesului de neutralizare cu amoniac a soluţiilor N : P cu raport variabil Ca : P.

Compoziţia soluţiei N : P supusă studiilor este prezentată în tabela 1.

Tabelul 1

Compoziția soluției N : P

Componenți	P_2O_5	NO_3^-	CaO	Ca : P
Conținut, %	23,9	26,9	6,15	0,424

Modul de lucru a fost următorul : la soluția N : P s-a adăugat azotat de calciu $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ chimic pur, în astfel de proporție încît soluția N : P obținută să aibă un raport Ca : P bine determinat.

Un volum anumit din soluția N : P, cu un raport dat Ca : P, s-a neutralizat cu amoniac (în soluție) sub continuă agitare, timp de 25—30 minute, la temperatura mediului de reacție (80—90 °C).

Masei de reacție i s-a determinat *p*H-ul la diferite rapoarte N : $P_2O_{5\,total}$. Masa neutralizată s-a concentrat și uscat în etuvă la cca 60 °C. Produsele solide obținute, după omogenizare prin mojarare, s-au analizat.

Pentru determinarea *p*H-ului masei de reacție s-a utilizat un *p*H-metru OP 201/1 Radelkis.

Conținutul în P_2O_5 al produșilor s-a determinat prin metoda spectrofotometrică, folosind un spectrofotometru UV-VIS SPEKORD.

Conținutul în azot s-a determinat prin metoda Kjeldhal.

Parametrul de control al procesului de neutralizare cu amoniac a soluțiilor N—P fiind *p*H-ul masei de reacție, cercetările de laborator efectuate au urmărit dependența *p*H-ului masei de reacție de raportul N : $P_2O_{5\,total}$ și dependența gradului de solubilitate în apă și citrat de amoniu a P_2O_5 de *p*H-ul masei de reacție, respectiv de raportul Ca : P din soluția N : P supusă neutralizării.

Datele experimentale obținute asupra procesului de neutralizare cu amoniac (în soluție) a soluțiilor N : P cu raport variabil Ca : P sînt prezentate în figurile 1—3.

Din datele experimentale se constată o dependență bine definită între *p*H-ul masei de reacție și raportul N_{total} : $P_2O_{5\,total}$ pentru toate soluțiile N : P studiate. Aceste rezultate sînt în perfectă concordanță cu datele obținute în cercetările efectuate anterior [2—6].

Pentru toate soluțiile studiate dependența *p*H-ului masei de reacție de raportul N_{total} : $P_2O_{5\,total}$ reprezintă practic aceeași alură a curbei cu inflexiune la $pH \cong 4$ (figura 1).

Raportul N : $P_2O_{5\,total}$ la care apare această inflexiune depinde însă de compoziția soluției N : P supuse neutralizării.

Inflexiunea este cu atît mai pronunțată cu cît raportul Ca : P din soluția N : P, supusă neutralizării, este mai mare. Cu alte cuvinte panta curbei pînă la $pH \cong 5$ este cu atît mai mică cu cît raportul Ca : P în soluție este mai mare, respectiv pentru a atinge aceeași valoare a *p*H-ului masei de reacție este necesar să se realizeze un raport N : P_2O_5 mai mare. Aceasta se explică prin formarea unei cantități mai mari de fosfat dicalcic în sistem, ceea ce influențează asupra *p*H-ului masei de reacție, respectiv pentru mărirea *p*H-ului este necesar un conținut mai ridicat de amoniac în sistem.

Inflexiunea este determinată de încheierea procesului de formare în sistem a fosfatului monoamoniacal, a fosfatului dicalcic și de apariția fosfatului diamoniacal, respectiv de modificarea solubilității în sistem, ceea ce atrage după

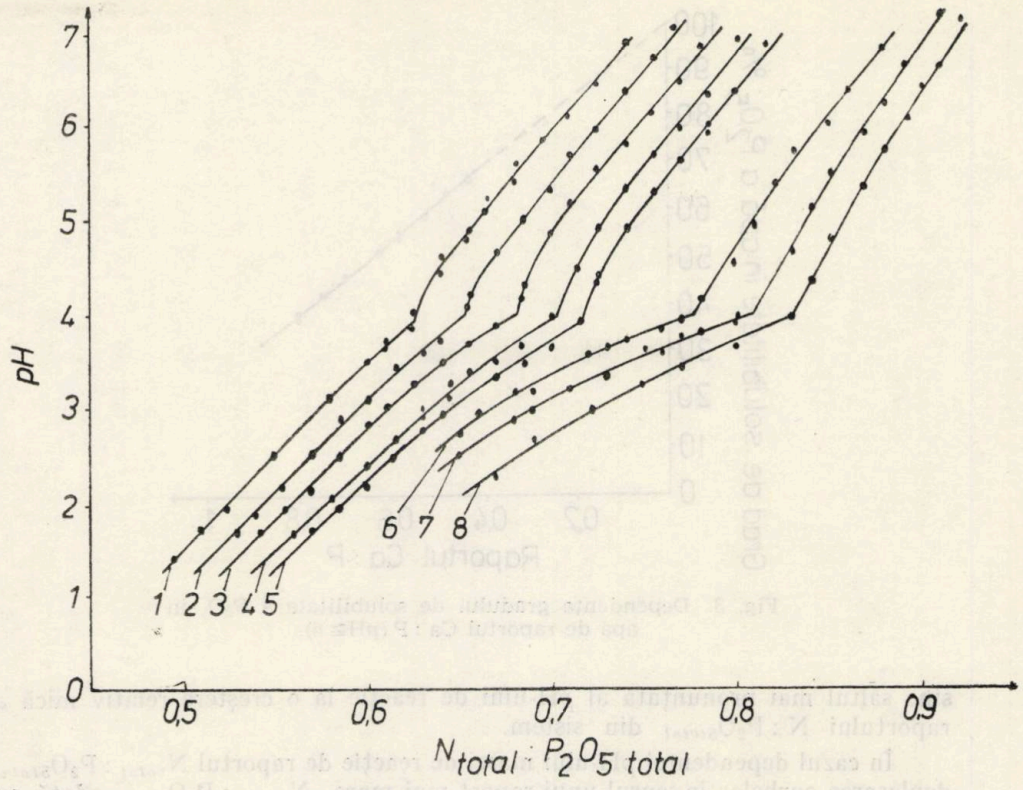


Fig. 1. Dependența *p*H-ului masei de reacție de raportul $N_{total} : P_2O_{5total}$ pentru soluția N : P cu diferite rapoarte Ca : P :
1 — 0,424 ; 2 — 0,48 ; 3 — 0,525 ; 4 — 0,58 ; 5 — 0,62 ; 6 — 0,7 ; 7 — 0,75 ; 8 — 0,8.

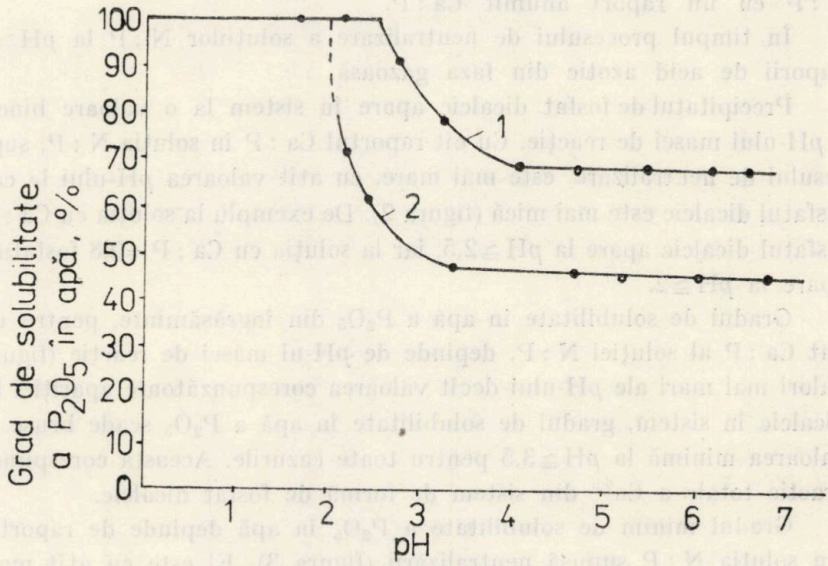


Fig. 2. Dependența gradului de solubilitate în apă a P_2O_5 din îngrășăminte în funcția de *p*H-ul masei de reacție pentru soluțiile N—P cu raport diferit Ca : P :
1 — 0,424 ; 2 — 0,8.

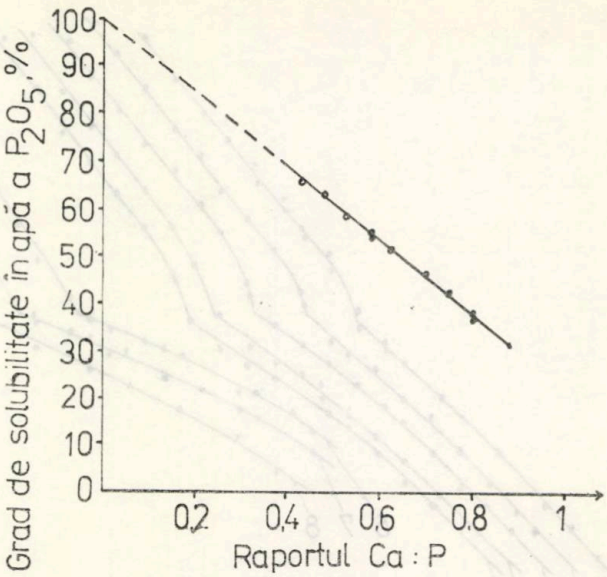


Fig. 3. Dependența gradului de solubilitate a P_2O_5 în apă de raportul Ca : P ($pH \cong 6$).

sine saltul mai pronunțată al *p*H-ului de reacție la o creștere relativ mică a raportului N : P_2O_{5total} din sistem.

În cazul dependenței *p*H-ului masei de reacție de raportul N_{total} : P_2O_{5total} deplasarea curbelor în sensul unui raport mai mare N_{total} : P_2O_{total}, odată cu mărirea raportului Ca : P al soluțiilor N : P, se datorește azotului suplimentar introdus cu azotatul de calciu. Acest lucru se va întîlni și în cazul soluțiilor industriale, rezultate în urma descompunerii rocilor fosfatice cu acid azotic și separarea azotatului de calciu prin răcire, corespunzător obținerii soluțiilor N : P cu un raport anumit Ca : P.

În timpul procesului de neutralizare a soluțiilor N : P la $pH > 1$ dispar vaporii de acid azotic din faza gazoasă.

Precipitatul de fosfat dicalcic apare în sistem la o valoare bine definită a *p*H-ului masei de reacție. Cu cît raportul Ca : P în soluția N : P, supusă procesului de neutralizare, este mai mare, cu atît valoarea *p*H-ului la care apare fosfatul dicalcic este mai mică (figura 2). De exemplu la soluția cu Ca : P = 0,424 fosfatul dicalcic apare la $pH \cong 2,5$, iar la soluția cu Ca : P = 0,8 fosfatul dicalcic apare la $pH \cong 2$.

Gradul de solubilitate în apă a P_2O_5 din îngrășăminte, pentru un raport dat Ca : P al soluției N : P, depinde de *p*H-ul masei de reacție (figura 2). La valori mai mari ale *p*H-ului decît valoarea corespunzătoare apariției fosfatului dicalcic în sistem, gradul de solubilitate în apă a P_2O_5 scade brusc, atingînd valoarea minimă la $pH \cong 3,5$ pentru toate cazurile. Aceasta corespunde legării practic totale a Ca^{2+} din sistem de formă de fosfat dicalcic.

Gradul minim de solubilitate a P_2O_5 în apă depinde de raportul Ca : P din soluția N : P supusă neutralizării (figura 3). El este cu atît mai mic cu cît acest raport Ca : P este mai mare.

Gradul de solubilitate a P_2O_5 în citrat de amoniu nu depinde de raportul Ca : P în limitele studiate, ci numai de *p*H-ul masei de reacție, fiind de 100% pînă la *p*H $\cong$ 6,5. La *p*H > 6,5 începe procesul de retrogradare a P_2O_5, ceea ce atrage după sine micșorarea gradului de solubilitate a P_2O_5 în citrat de amoniu.

Prin urmare mărirea raportului Ca : P în soluția N : P supusă neutralizării determină o micșorare a gradului de solubilitate a P_2O_5 în apă, fără însă a reduce gradul de solubilitate a P_2O_5 în citrat de amoniu, respectiv conținutul de P_2O_5 asimilabil de către plante, dacă se lucrează în faza de neutralizare al un *p*H < 6,5 în întreaga masă de reacție.

La neutralizarea cu amoniac a soluțiilor N : P s-a contatat o mărire a consistenței masei de reacție la valori ale *p*H $\cong$ 3 și *p*H $\cong$ 4. Consistența masei de reacție este ceva mai pronunțată la *p*H $\cong$ 4 decît la *p*H $\cong$ 3. De asemenea ea este cu atît mai pronunțată cu cît raportul Ca : P în sistem este mai mare. Aceste date sînt în concordanță cu datele prezentate în lucrări anterioare [5, 6].

Concluzii

Pe baza datelor experimentale obținute asupra procesului de neutralizare cu amoniac a soluțiilor N : P cu raport variabil Ca : P s-a stabilit dependența *p*H-ului masei de reacție de raportul $N_{total} : P_2O_{5\,total}$, remarcîndu-se o inflexiune la *p*H $\cong$ 4 pentru toate cazurile studiate. Raportul la care apare această inflexiune depinde însă de compoziția soluției N—P supuse neutralizării.

Gradul de solubilitate în apă a P_2O_5 din îngrășăminte se micșorează odată cu creșterea raportului Ca : P din soluția N : P supusă neutralizării.

Gradul de solubilitate în citrat de amoniu a P_2O_5 din îngrășăminte nu depinde de raportul Ca : P din soluția N : P, ci numai de condițiile de neutralizare. Pentru a obține un grad maxim (100%) de solubilitate a P_2O_5 în citrat de amoniu este necesar ca în întreaga masă de reacție să se realizeze un *p*H < 6,5.

Îngrășăminte cu conținut ridicat de P_2O_5 solubil în apă se pot obține dacă se pleacă de la soluții N : P cu raport Ca : P cît mai mic. Îngrășăminte cu conținut maxim de P_2O_5 asimilabil se pot obține dacă neutralizarea cu amoniac a soluțiilor N : P se realizează la *p*H < 6,5 în întreaga masă de reacție.

Datele experimentale obținute pot fi folosite la conducerea în condiții optime a procesului de obținere a îngrășămintelor complexe cu conținut maxim de P_2O_5 asimilabil de către plante.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Iovi, Tehnologia îngrășămintelor minerale, Ed. didactică și pedagogică, București, 1977
2. A. Iovi, V. Urdea, C. Haiduc, G. Pârlea, Rev. chim., 28. nr. 2, 1977, p. 127
3. A. Iovi, V. Urdea, G. Pârlea, C. Haiduc, Bul. șt. și tehn. a I.P. „Traian Vuia" Timișoara, Seria chimie 22(36), nr. 1, 1977, p. 319
4. A. Iovi, V. Urdea, G. Pârlea, C. Haiduc, Rev. chim. 28, nr. 9, 1977 p. 856
5. A. Iovi, V. Urdea, C. Haiduc, G. Pârlea, Bul. șt. și tehn. al I.P. „Traian Vuia" Timișoara, seria chimie, 24(38) nr. 2, 1979 , p. 38
6. A. Iovi, C. Haiduc, G. Pârlea, M. Pârlea, Memoriile secției științifice ale Academiei RSR, 1980, p, 67

STUDIES ABOUT THE COMPLEX FERTILIZERS PRODUCTION

SUMMARY

This paper prezents the laboratory researches regarding the ammonia neutralization of the N—P solutions with different Ca : P ratios, resulted by the phosphoric roks decomposition with nitric acid, follwed by calciumnitrate partial separation thrugh couling.

There is given reaction mixture *p*H dependence upon N : P_2O_5ratio, as well as water and ammonium citrate P_2O_5 from fertilizers solubility dependence upon reaction mixture *p*H and Ca : P ratio from N : P neutralized solution.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26(40) Fascicola 1 —1981

UNTERSUCHUNGEN EINIGE UMGEKEHRTE WEICHMACHER BETREFFEND

III. Diester geradkettiger Diole mit Phenoxyessigsäure

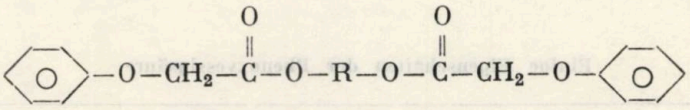
VON

VIRGINIA MANOVICIU, I. MANOVICIU, C. COŞERIU, DANIELA BANDUR, G. BANDUR

Die Versuche zur Bestimmung einiger allgemeingültiger Wechselbeziehungen zwischen der chemischen Struktur alifatischaromatischer Diester-Äther („Weichmacher mit alternierenden Strukturen") und ihre Weichmachereigenschaften in P.V.C. haben Schwierigkeiten hervorgehoben, die anhand des vorliegenden Materials nicht beiseitigt werden können [1—4].

Während sich in der Serie der aliphatischen „direkten" und „umgekehrten" Diester einige Regeln, mit einem mehr oder weniger allgemeingültigem Charakter [5—8], ergeben, scheint die Lösungskapazität bei den Weichmachern mit alternierender Struktur von entweder den elektronischen oder den sterischen oder den beiden Effekten bedingt zu sein [4 und 9].

Zwecks neues experimentelles Material zur Klärung dieses Problems zu gewinnen beabsichtigt die vorliegende Arbeit die Synthese und Charakterisierung einiger neuer umgekehrter Weichmacher, mit alternierender Struktur, von folgender allgemeiner Form :



bei welcher R ein normaler aliphatischer Rest ist.

Experimenteller Teil

Rohstoffe

Phenoxyssigsäure	— eigene Synthese
Äthylenglykol	— tehnisch — C.P. Ploieşti
1, 3-Trimethylenglykol	— rein — Merck
1, 4-Tetramethylenglykol	— rein — Riedel — D. Haen
1, 5-Pentamethylenglykol	— rein — Merck
1, 6-Hexamethylenglykol	— rein — Bayer A.G.
Paratoluolsulfonsäure	— zur Analyse — Merck.

Synthese und Charakterisierung von Phenoxyessigsäure

Dank der vielen Daten aus der Literatur [10—17], die die Synthese der Phenoxyssigsäure beschreiben, werden zwei Methoden versucht, um eine je grössere Ausbeute zu erzielen, und die nötigen Ester für die Synthese zu sichern.

Nach [10], findet die Reaktion in wasserigem Medium statt, bei pH > 8, in einem Molverhältniss Phenoxyd : Natriumsalz der Monochloressigsäure 1 : 3, bei der Siedetemperatur des Gemisches, 3—4 Stunden (siehe Tabelle 1, Synthese I).

Tabelle 1

Die Bedingungen der Phenoxyessigsäure — Synthese

Synthese	Reagens								Reaktionsmedium	Temperatur	Ausbeute
	Phenol		Na ,H für Phenoxyd		Monochloressigsäure		NaOH für Säure				
	g	Mol	g	Mol	g	Mol	g	Mol	ml	°C	%
I	94	1	46	1,15	283,5	3	120	3	Wasser (1 300)	103—105	83,5
II	47	0,5	30	0,75	94,5	1	40	1	Benzol (1 300)	80	73,4

Nach [15], wird die Reaktion in wasserfreiem Medium (Benzol) ausgeführt mit Natriumphenoxyd und dem Natriumsalz der Monochloressigsäure 1 : 2, bei einer Temperatur von 80 °C (siehe Tabelle 1, Synthese II).

Da die Synthese I eine bessere Ausbeute ergibt, wird weiter mit dieser Methode gearbeitet. Die durch mehrere umkristallisierungen gereinigte Säure, wurde durch Schmelzpunkt, Säurezahl, I.R-Spektrum und termische Analyse charakterisiert.

Tabelle 2

Einige Eigenschaften der Phenoxyessigsäure

Charakteristik			Masseinheit	Kennzahl
Molekularmasse			g/mol	152
Säurezahl	Berechnet		mg KOH/g	369
	Gefunden		mg KOH/g	370
Schmelzpunkt	Aus der Literatur [5]		°C	98—99
	Gefunden	Boetius-Mikroskop	°C	98—100
		aus D.T.A.	°C	95
Die Temperatur bei der die Zersetzungsgeschwindigkeit maximal ist		aus D.T.G.	°C	250
Zersetzungsbereich		aus D.T.G.	°C	90—270

Die IR-spektroskopische Untersuchung ergab identische Spektren für die hergestellte Phenoxyessigsäure und einem reinem Vergleichsprodukt (Chinoin Budapest).

Die Spektren zeigten klar die charakteristichen Banden, und zwar: 3 000 cm^{-1} entsprechend der Valenzschwingung der O—H Guppe, 1 710 cm^{-1} und 1 240 cm^{-1} entsprechend den Valenzschwingungen C=O, bzw. C—O, 1440 cm^{-1} für die Deformationsschwingung in der Ebene der O—H Gruppe, 1 310 und 1 070 cm^{-1} für die asymmetrische Valenzschwingung C—O—C, bzw. für die symmetrische, aus den aromatischen Äther, 1 600, 1 585 und 1 500 cm^{-1}, für die Skeletschwingungen C=C des monosubstituierten Ringes, und auch 760 unde 690 cm^{-1} den Deformationsschwingungen ausserhalb der Ebene der C—H Gruppe aus dem aromatischen Ring zugeordnet.

Synthese und Charakterisierung der Ester

Die Synthese der Ester wurde in einer einfachen Veresterungsanlage im Beisen eine Schelppmittels (Toluol), in der Säurekatalyse durchgeführt, und wurde anhand der aus dem System entfernten Wassermenge, verfolgt. (siehe Tab. 3)

Tabelle 3

Die Bedingungen der Ester — Synthese

Nr.	Ester der Phenoxy-essigsäure	Reagens				*Kata-lysator p.T.S. %	Toluol ml	Tempe-ratur °C	Menge des eaktionswas-R ser ml		Gerei-nigtes Pro. dukt g	Ausbeute %
		Säure		Diol					berech-net	gefun-den		
		g	Mol	g	Mol							
1	Äthylenglykol	152	1,12	38,6	0,51	1	205	121	24,0	23,0	180	82
2	Trimethylenglykol	150	0,99	34,1	0,45	1	150	120	16,1	15,8	123	80
3	Tetramethylen-glykol—1,4	187	1,23	50,3	0,56	1	150	120	20,1	19,8	162	81
4	Pentamethylen-glykol—1,5	189	1,30	61,3	0,59	1	150	122	21,3	20,9	191	87
5	Hexamethylen-glykol—1,6	173	1,14	61,0	0,52	1	150	122	18,6	18,1	168	84

* Paratoluolsulfonsäure

Die Ausbeuten der gewaschenen entflüchtigten Produkte sind grösser als 80%, die Reaktionszeiten um einen grösseren Umsatz als 90% zu erreichen, sind 70 und 90 Minuten.

Das reinigen der Ester war ein wichtiges Objektiv sowohl für ihre Charakterisierung als neue Substanzen, als auch für die Charakterisierung als Weichmacher.

Die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Glykol-diester der Phenoxyessigsäure sind in Tabelle 4 dargestellt, aus der ersichtlich ist dass sich die Werte der Verseifungszahlen im Bereich der experimentell unterlaufenen Fehler und zugleich nahe dem theoretischen Werte befinden. Die Säurezahlen sind kleiner als 1,5 mg KOH/g, und der Prozentsatz an flüchtigen Teilen ist kleiner als 1%.

Die IR-spektroskopische Untersuchung der Ester hat die Struktur bestättigt und die charakteristischen Hauptbanden sind in Tabelle 5 enthalten.

Tabelle 4

Physikalisch — chemische Eigenschaften der Ester

Ester	Molekular masse berechnet	Aussehen	* Schmelz-punkt °C	Verseifungszahl, mg KOH/g		Säurezahl, mg KOH/g	Brechungs index n_D^{22}	Viskozität bei 20 °C cP	Flüchtig-keit %
				berech-net	gefun-den				
1	330	fest kristallin	90—91	339,39	334,50	1,15	—	—	0,55
2	344	fest kristallin	86—87	325,58	324,62	0,48	—	—	0,45
3	358	fest kristallin	89—90	312,85	314,45	1,05	—	—	0,70
4	372	flüssig	—	301,08	299,13	1,20	1,5210	324,6	0,44
5	386	flüssig	—	290,16	285,22	1,35	1,5288	99,16	0,61

* Bestimmt mit einem Boetius Mikroskop

Tabelle 5

Charakteristische Banden der synthetisierten Ester

Bande cm^{-1}	Zuordnung
1 760	Valenzschwingung C= O
1 600, 1 585, 1 500, 1 440	Skelettschwingung C= C aromatischer Ring
1 290, 1 260, 1 190	Valenzschwingung gekoppelt C—C und C—O aus der Estergruppe
1 180, 1 160	Valenzschwingung Aryl—O aus den Aryl—alkyl— äther
880, 840, 760, 690	Deformationsschwingung C—H ausserhalb der Ebene des aromatischen Ringes

Für den Ester 2 wurde die Elementaranalyse an einem Perkin-Elmer 240 B— Gerät ausgeführt; die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 6 und beweisen eine sehr gute Ubereinstimmung zwischen der theoretischen und gefundenen Zusammensetzung.

Tabelle 6

Elementaranalyse

Ester	% C		% H		% O	
	theoretisch	gefunden	theoretisch	gefunden	teoretisch	gefunden
2	66,27	66,11	5,81	5,85	27,9	28,03

Das thermische Verhalten der festen Ester wurde mit dem Erdely-Paulik-Paulik (M.O.M. Budapest) — Derivatographen verfolgt; die Ergebnisse sind aus Tabelle 7 ersichtlich.

Die flüssigen stoffe (die Ester 4 und 5) werden als Weichmacher für P.V.C. durch die üblich zu diesem zweck angewandte Methodologie geprüft; die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 7

Die wichtigsten thermischen Kennzahlen

Ester	Schmelzpunkt °C	Zersetzungsbereich °C	Temperatur bei der die Zersetzungsgeschwindigkeit maximal ist °C
1	95	250—450	415
2	90	185—465	420
3	95	170—455	420

Tabelle 8

Die Ergebnisse über die Beurteilung als Weichmacher

Art der Beurteilung	Probe	Mass einheit	Weichmacher (Ester) 4	5	Vergleichs probe
1. Verträglichkeit	a) Kritische Lösungs temperatur	°C	119	117	114
	b) Maximaler Drehmoment	Kgm	3,85	3,95	3,50
	c) Gelierzeit	Min.	0,5	0,2	0,5
2. Effektivität	d) Shore-Härte nach 3 Sek.	°Sh	78,5	79	80
	e) Shore-Härte nach 10 Sek.	°Sh	76,5	76,5	78
	f) Reissdehnung	%	243	258	200
	g) Modul bei 100%	Kgf/cm^2	110	109	106
	h) Reissfestigkeit	Kgf/cm^2	226	216	147
3. Permanenz	i) Flüchtigkeit	%	1,89	1,64	1,57
	j) Wasserabsorbtion	%	0,04	0,09	0,13
	k) Wasserextraktions-beständigkeit	%	0,175	0,09	0,06
	l) Benzinextraktions-beständigkeit	%	2,09	2,06	14,62
	m) Mineralölextraktions-beständigkeit	%	0,97	0,99	1,24
	n) Wanderung zum Kautschuk	%	0,10	0,58	1,89
	c) Thermische Stabilität gegenüber Kongorot	Min.	75	75	32
	p) Clash-Berg-Temperatur	°C	—8	—7	—27

* Vergleichsprobe = Dioktylphtalat

Anhand der Verträglichkeitsproben (a—c) kann man behaupten, dass sich die Ester 4 und 5 wie primäre Weichmacher verhalten. Die Effizienzproben und die mechanischen Eigenschaften (d—h) zeigen bessere Werte, als die der Vergleichsprobe des primären Weichmachers. Die Analysen (i—n) beweisen eine gute Permanenz der Weichmacher in P.V.C. — Compound. Die thermische Stabilität ist ungefähr besser als die des Vergleichsweichmachers. Es ist aber das schwächere Verhalten bei tieferen Temperaturen (Analyse p), zu vermerken.

Schlussfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit wurden Diester aus : Äthylenglykol, Trimethylenglykol-1,3, Tetramethylenglykol-1,4, Pentamethylenglykol-1,5, Hexamethylenglykol-1,6 und Phenoxyessigsäure synthetisiert und charakterisiert.

Die letzten zwei Verbindungen besitzen physikalische Eigenschaften, die ihre Prüfung als Weichmacher für PVC erlaubten.

Ihre Charakterisierung aus diesem Standpunkte aus, hat die Tatsache hervorgehoben, dass sie als primäre Weichmacher benützt werden könner da sie den Compounds sehr gute mechanische Eigenschaften verleihen.

LITERATUR

1. I. Nanu, V. Boboescu, Bul. Şt. Tehn., I.P. Timişoara, *8(22)*, *1*, 1963, S. 51.
2. I. Nanu, V. Boboescu, R. Rus, G. Simon, Bul. Şt. Tehn., I.P. Timişoara, *11* (*25*), *1*, 1966, S. 91.
3. V. Manoviciu, I. Manoviciu, R. Ciopor, E. Secoşan, C. Coşeriu, A. Bandur, G. Bandur, Bul. Şt. Tehn. Chimie, I.P.T.V. Timişoara, *23*, (*37*), *2*, 1978, S. 114.
4. V. Manoviciu, I. Manoviciu, C. Coşeriu, A. Bandur, G. Bandur, Bul. Şt. I.P. Iaşi, im Druck.
5. G.J. van Veersen, British Plastics, *7*, 1965, S. 442.
6. G.J. van Veersen, A.J. Meulenberg, Kunststoffe *56*, (1), 1966, S. 561.
7. G.J. van Veersen, A.J. Meulenberg, S.P.E. 30th Ann. Techn. Conf., Part 1, Techn. Papers, Mai 1972, S. 314.
8. G.J. van Veersen, J. Dykers., Plastica, *26* (3), 1973, S. 105.
9. V. Manoviciu, M. Nuţiu, Bul. Şt. Tehn. Chimie, I.P.T.V. Timişoara, *24* (*38*), *1*, 1979, S. 44.
10. * * * Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, vol. 6, Springer Verlag, Berlin, 1923, S. 524.
11. M.J.S. Dewar, N.A. Puttnam, J. Chem. Soc., *6*, 1959, S. 4080.
12. G. Kovacs, P. Rapos, G. Kozacek, Pat. C.S.R. 98198, 1959.
13. L.M. Kolozov, Pat. UdSSR 172824, 1965.
14. I.N. Ogibin, G.I. Nikişin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, *170*, 1966, S. 347.
15. Pat. Canada 733 997, 1966.
16. Pat. CSR 89 814, 1959.
17. Pat. CSR 105 287, 1960

CERCETĂRI ASUPRA UNOR PLASTIFIANŢI INVERŞI

III. Diesteri ai diolilor liniari cu acidul fenoxiacetic

REZUMAT

S-au sintetizat şi caracterizat diesterii etilenglicolului ; 1,3 trimetilenglicolului ; 1, 4 tetrametilenglicolului ; 1, 5 pentametilenglicolului şi 1, 6 hexametilenglicolului cu acidul fenoxiacetic.

Ultimii doi compuşi prezintă proprietăţi fizice care au permis examinarea lor ca plastifianţi pentru P.V.C.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26(40) Fascicola 1 —1981

ADIŢIA ACIDULUI DIMETILDITIOFOSFORIC LA ESTERII ETILICI AI ACIZILOR MALEIC ŞI FUMARIC

DE

ALFA LUPEA ŞI ELISABETA SCURTU

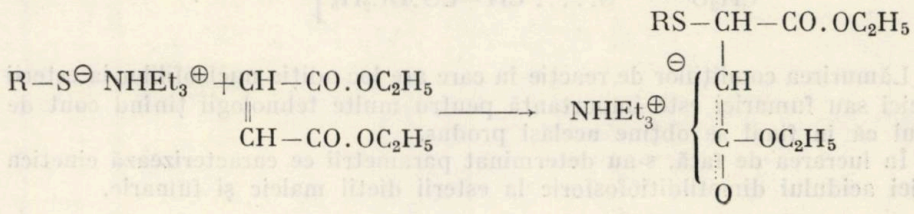
Cele două componente din fabricaţia insecticidului Carbetox sînt esterul dietil maleic şi acidul dimetilditiofosforic. În tehnologia de fabricaţie a Carbetoxului, acidul dimetilditiofosforic se prepară în situ deci nu se cunoaşte exact cantitatea de reactant care se introduce în faza anterioară. Din studii anterioare [1] s-a stabilit că esterul dietilmaleic conţine cantităţi variabile de impurităţi, în special anhidridă maleică şi ester dietilfumaric care ar putea să influenţeze negativ obţinerea unui Carbetox de calitate corespunzătoare. Dacă componenta cu dublă legătură activată (ester dietil maleic sau fumaric) se află în exces faţă de acid, deşi se obţine aceeaşi substanţă, există probabilitatea ca în Carbetox să rămînă înglobat ester maleic sau fumaric depinzînd de diferenţa de reactivitate a celor doi esteri. Dacă viteza de reacţie este mică pentru izomerul trans, rămîne nereacţionat ester dietilfumaric şi se poate anticipa că implicaţiile nu ar fi grave deoarece acidul fumaric şi derivaţii săi nu sînt fitotoxici. Dacă însă, produsul nereacţionat este esterul dietilmaleic sau derivaţii săi, aceştia sînt în general mai toxici.

Datele din literatură referitoare la adiţia nucleofililor la esterii maleici şi fumarici sînt puţine şi contradictorii [2—4]. Se ştie că la reacţiile care decurg prin mecanism radicalic, de exemplu la copolimerizare [5], viteza de reacţie este mult mai mare pentru esterul fumaric decît pentru esterul maleic. O diferenţă asemănătoare de reactivitate ar putea apare şi între vitezele reacţiilor de adiţie ale nucleofililor (amine, mercaptani, acid dimetilditiofosforic) la ester maleic sau la ester fumaric, fără să se păstreze paralelismul cu reacţiile de tip radicalic. După unii autori [4], în cazul adiţiei nucleofililor mercaptani la esterii maleici respectiv fumarici, cele trei etape ale reacţiei de adiţie sînt :

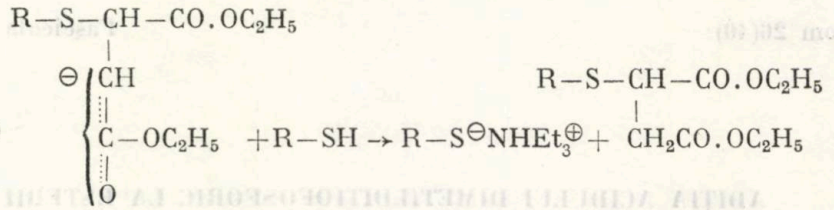
1. Protonarea reversibilă, rapidă, a trietilaminei de către mercaptan

$$R-SH+NEt_3 \rightleftarrows R-S^{\ominus} + NHEt_3^{\oplus}$$

2. Atacul anionului asupra dublei legături etilenice, cu formarea intermediarului reactiv, reacţie lentă, determinantă de viteză :

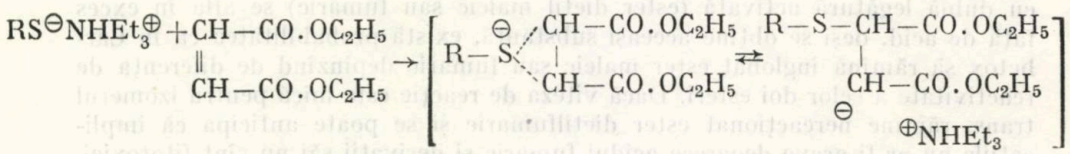


3. Refacerea sării de trietilamoniu sub acţiunea unei noi molecule de mercaptan :

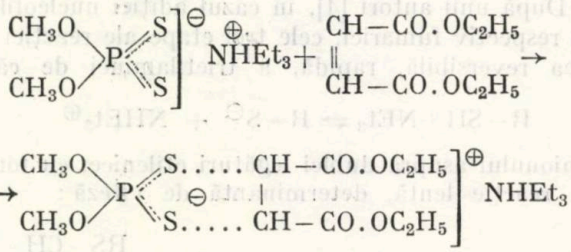


Acceptînd acest mecanism, viteza reacţiei de adiţie trebuie să fie mai mare pentru esterul dietilfumaric deoarece în cazul acestuia cele două grupări esterice fiind coplanare, conjugarea dintre electronii π ai grupărilor carbonilice din ester şi electronii π ai legăturii etilenice este mai puternică deci gruparea etilenică este mai sărăcită în electroni uşurîndu-se astfel atacul nucleofilului $R-S^{\ominus}$. Acest lucru a fost confirmat pentru reacţia de adiţie a *n*-octilmercaptanului la dietilfumarat şi dietilmaleat, viteza de adiţie la dietilfumarat fiind de 50—100 ori mai mare [6].

După alţi autori [3], etapa a doua, determinată de viteză, duce la formarea unui complex activ de forma :



Prezentarea ciclică a complexului activ confirmă ideea că acidul fumaric şi derivaţii săi nu reacţionează în condiţii analoage cu derivaţii acidului maleic deoarece nu poate forma intermediarul ciclic dată fiind distribuţia uniformă a electronilor π în izomerul trans. Dat fiind acest mecanism se poate admite ipoteza că în cazul adiţiei acidului dimetilditiofosforic, în etapa determinantă de viteză poate apare şi o împiedicare sterică datorită posibilităţii de formare a intermediarului activ, a unui ciclu pe 5 centre :



Lămurirea condiţiilor de reacţie în care are loc adiţia nucleofililor la esterii maleici sau fumarici este importantă pentru multe tehnologii ţinînd cont de faptul că în final se obţine acelaşi produs.

În lucrarea de faţă, s-au determinat parametrii ce caracterizează cinetica adiţiei acidului dimetilditiofosforic la esterii dietil maleic şi fumaric.

Partea experimentală

Sinteza, purificarea și analiza esterilor maleic și fumaric s-au făcut conform lucrărilor descrise anterior [6]. Principalele caracteristici ale produșilor sintetizați sînt evidențiate în tabelul 1. Sinteza acidului dimetilditiofosforic s-a făcut conform indicațiilor din literatură [7] prin reacția dintre pentasulfură de fosfor și alcool metilic, în mediu de benzen, urmată de purificarea acidului brut prin transformare cu carbonat de sodiu în sare de sodiu solubilă în apă

Tabelul 1

Principalele caracteristici ale reactivilor folosiți

Reactivul	Conținut	p.t. °C	Densitate	n_d^{20}
Acid dimetilditiofosforic	98	72/10 mmHg	1,2888	1,5350
Ester dietilfumaric	99,64	208/19 mmHg	1,0535	1,4313
Ester dietilmaleic	99,98	133/28 mmHg	1,0670	1,4398
Trietilamină p.a.	99	88,8	0,7260	1,4000
Alcool etilic abs.	99,5	78,8	0,7890	1,3610

care se separă de impuritățile rămase în faza organică. Acidul este eliberat din sarea de sodiu cu acid sulfuric 80% și purificat în final prin distilare în vid. Verificarea purității acidului s-a făcut prin metode fizico-chimice curente iar pentru dozarea sa s-a folosit o curbă etalon trasată cu ajutorul sării de potasiu a acidului dimetilditiofosforic de înaltă puritate.

Determinări cinetice

Esterul dietilmaleic respectiv fumaric și cantitatea echivalentă de acid dimetilditiofosforic s-au introdus într-un balon cu trei gîturi prevăzut cu agitator, termometru, refrigerent ascendent avînd la capăt un tub cu clorură de calciu, așezat într-o baie de apă termostatată pentru temperaturile de lucru de 45°, 51°, 55,5°, 60°, 66° în cazul adiției la dietilmaleat și pentru temperaturile de 40°, 45°, 51°, 55,5°, 60°, 66° în cazul adiției la esterul dietilfumaric. Amestecul celor doi reactanți s-a completat de la început cu alcool etilic absolut pînă la obținerea unei soluții de concentrație 0,5 M. După atingerea temperaturii de lucru, amestecul de reacție s-a mai menținut sub agitare, încă 10 minute la temperatura fixată după care s-a introdus rapid, cu ajutorul unei microseringi catalizatorul trietilamină. S-a lucrat cu concentrații de catalizator între 0,01—0,03 M. La anumite intervale de timp s-au prelevat probe de cîte 0,5 ml care s-au introdus într-un balon cotat de 10 ml și s-au completat la semn cu alcool etilic absolut. Din acest balon s-au scos 0,5 ml care s-au diluat cu alcool etilic absolut la 10 ml în al doilea balon cotat (soluția A). Pentru a se încadra în scara de reprezentare a spectroscopului, concentrația maximă corespunzătoare momentului zero trebuie să nu depășească 10^{-3} M. S-au făcut determinări pînă la grade de transformare de 75—80%. Pentru fiecare cinetică s-a lucrat la 5 temperaturi diferite și s-au prelevat între 7—9 probe. S-au făcut determinări cu diferite concentrații de catalizator precum și pentru reacția de adiție necatalizată.

Ca metodă de urmărire a variației concentrației în timp, s-a ales transformarea acidului dimetilditiofosforic nereacționat într-un complex cupric de

culoare galbenă, solubil în tetraclorură de carbon, complex care prezintă un maxim de adsorbție la $\lambda = 420$ nm [8, 9]. Absorbțiile s-au înregistrat pe un spectrofotometru „SPECORD UV-VIS" Carl Zeiss Jena, cu cuve de 1 cm folosind drept referință tetraclorura de carbon.

Model cinetic. Calcule

Inițial, s-a considerat reacția de adiție ca fiind de ordinul I dar rezultatele n-au fost satisfăcătoare. Alegînd modelul propus pentru reacțiile de ordinul II, cu concentrații inițiale inegale ale reactanților [10] :

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a-x)(b-x)$$

modelul, a fost verificat pentru adiția acidului dimetilditiofosforic la esterul maleic și fumaric pînă la conversii de 75—80%. Determinarea ordinului de reacție s-a făcut prin mai multe metode (integrală, diferențială și a timpului de înjumătățire) datorită preciziei relative a acestor căi de evaluare a ordinului de reacție.

Pentru determinarea constantei de viteză pentru o anumită temperatură s-a pornit de la extincția corespunzătoare timpului zero (E_0) și s-a calculat coeficientul molar de extincție cu ajutorul legii Lambert-Beer : $\varepsilon = \frac{E_0}{C_{A_0} 1}$

C_{A_0} = concentrația molară inițială a soluției în acid dimetilditiofosforic iar, apoi, după citirea absorbțiilor pentru fiecare probă (Fig. 1a) se obțin concentrațiile acidului dimetilditiofosforic pentru timpii $t_1 \ldots t_n$. Concentrația x a produsului de reacție, corespunzătoare timpilor $t_1, t_2, \ldots t_n$ s-a stabilit cu relația : $x_n = C_{A_0} - C_{A_n}$.

Reprezentînd grafic expresia $\frac{1}{C_{A_0} - C_{B_0}} \ln \frac{C_{A_0} - x}{C_{B_0} - x}$ pentru valorile $x_1, \ldots, x_n$ în funcție de timp (Fig. 1b), s-a obținut o dreaptă din panta căreia s-a determinat constanta de viteză k_2.

Un exemplu de calcul este redat în tabelul 2.

Tabelul 2

Exemplu de calcul, prin metoda numerică, a constantei de viteză de ordinul II pentru adiția acidului dimetilditiofosforic la ester dietilfumaric la 50° ; concentrațiile inițiale : [acid dimetilditiofosforic] = C_{A_0} = 0,586 mol/l, [ester dietilfumaric] = C_{B_0} = = 0,5328 mol/l, [Et_2 N] = C_k = 0,014 mol/l, ε = 2,2.

Nr. probei	Timp min.	E	C_A mol/l	x mol/l	$C_{A_0} - x$ mol/l	$C_{B_0} - x$ mol/l	$\frac{2}{C_{A_0} - C_{B_0}} \ln \frac{C_{A_0} - x}{C_{B_0} - x}$ mol/l
1	0	1,29	0,5860	0,0000	0,5860	0,6328	1,776
2	7	1,10	0,5018	0,0840	0,5018	0,4486	2,094
3	21	0,94	0,4295	0,1565	0,4295	0,3763	2,472
4	50	0,72	0,3272	0,2588	0,3272	0,2740	3,309
5	72	0,63	0,2863	0,2997	0,2863	0,2331	3,833
6	109	0,49	0,2250	0,3610	0,2250	0,1718	5,043
7	161	0,42	0,1900	0,3960	0,1900	0,1368	6,142
8	201	0,37	0,1700	0,4160	0,1700	0,1168	7,015
9	247	0,31	0,1430	0,4430	0,1430	0,0888	8,690

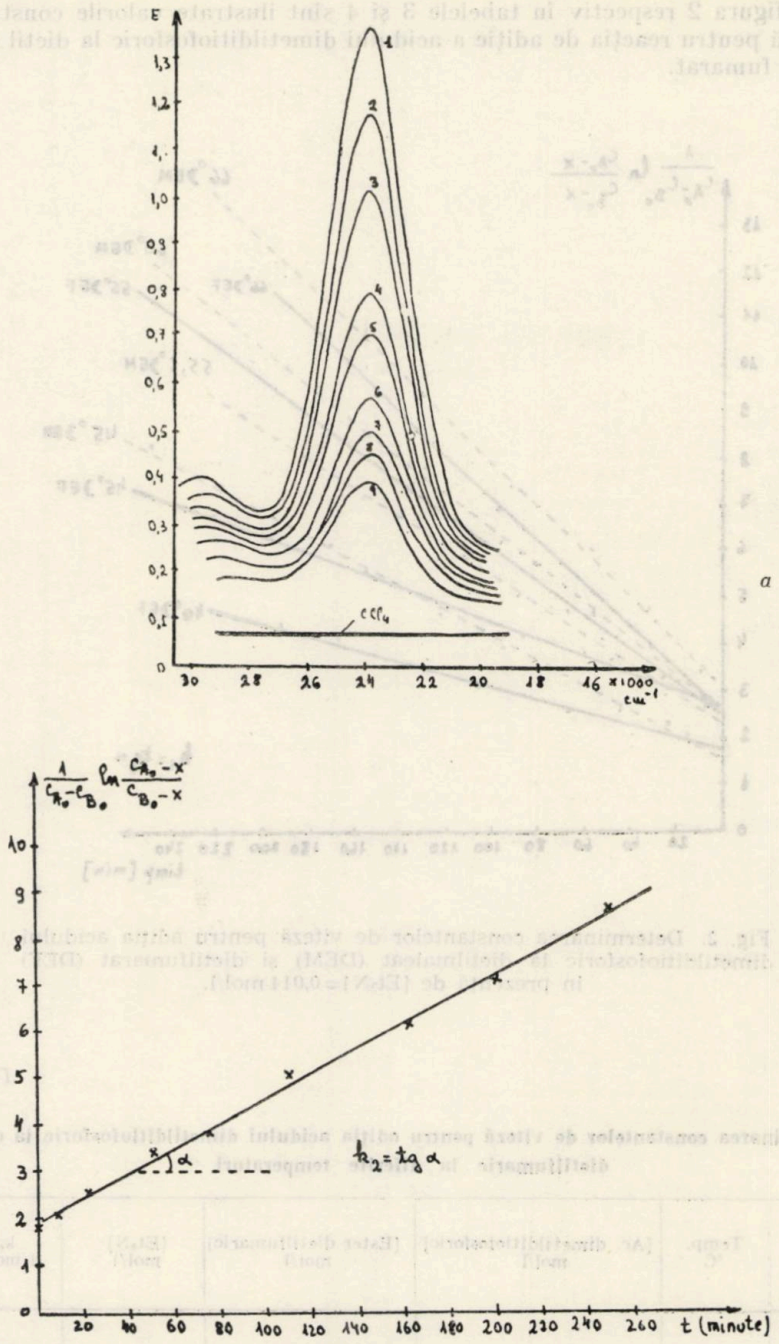


Fig. 1. a) Determinarea absorbţiilor în vizibil pentru complexul cupric al acidului dimetilditiofosforic pe parcursul reacţiei de adiţie a acidului dimetilditiofosforic la dietilfumarat. b) Calculul constantei de viteză pentru adiţia acidului dimetilditiofosforic la dietilfumarat în condiţiile: temperatura = 50 °C, [acid dimetilditiofosforic] = 0,586 mol/l, [ester dietilfumaric] = 0,5328 mol/l, [Et_3N] = 0,014 mol/l.

În figura 2 respectiv în tabelele 3 și 4 sînt ilustrate valorile constantelor de viteză pentru reacția de adiție a acidului dimetilditiofosforic la dietil maleat și dietil fumarat.

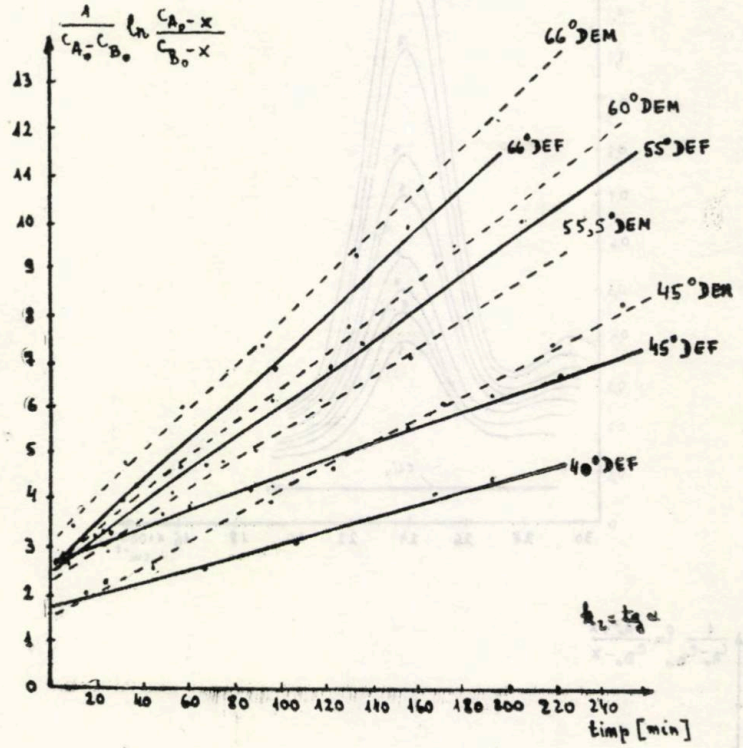


Fig. 2. Determinarea constantelor de viteză pentru adiția acidului dimetilditiofosforic la dietilmaleat (DEM) și dietilfumarat (DEF) în prezență de $[Et_3N] = 0{,}014$ mol/l.

Tabelul 3

Determinarea constantelor de viteză pentru adiția acidului dimetilditiofosforic la esterul dietilfumaric la diferite temperaturi

Nr. det.	Temp. °C	[Ac. dimetilditiofosforic] mol/l	[Ester dietilfumaric] mol/l	$[Et_3N]$ mol/l	$k_2 \cdot 10^4$ l/mol. sec
1	40	0,5945	0,5913		2,38
2	45	0,5437	0,5337	0,0144	3,22
3	51	0,5860	0,5328		4,58
4	55,5	0,5458	0,5360		5,76
5	60	0,5936	0,5747		6,66
6	66	0,5700	0,5611		8,75

Tabelul 4

Determinarea constantelor de viteză pentru adiția acidului dimetilditiofosforic la esterul dietilmaleic la diferite temperaturi

Nr. deter.	Temper. °C	[Ac. dimetilditiofosforic] mol/l	[Ester dietilmaleic] mol/l	Et_3N mo/l	$k_2 \cdot 10^4$ l/mol. sec
1	45	0,5454	0,5267		4,00
2	51	0,5904	0,5934	0,0144	5,00
3	55,5	0,5235	0,5062		5,40
4	60	0,5968	0,6112		5,79
5	66	0,5964	0,5820		6,94

Energiile de activare au fost calculate din ecuația Arrhenius :

$$k_2 = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$$

Din graficele dependenței funcției $\log k = f(1/T)$ s-au determinat energiile de activare :

$$E_a = -2{,}303 \cdot \operatorname{tg} \alpha \cdot R$$

Între entalpia de activare $\Delta H^{\#}$ și energia de activare E_a, la reacțiile în soluție este valabilă relația :

$$\Delta H^{\#} = E_a - RT$$

Teoria vitezei absolute de reacție a lui Eyring, Evans și Polany permite calculul entalpiei și entropiei de activare din ecuația :

$$k_2 = \frac{K_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{-\Delta H^{\#}}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta SI^{\#}}{R}}$$

unde $K_B = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ J/°K (constanta lui Botzman)
$h = 6{,}625 \cdot 10^{-34}$ J·sec (constanta lui Plank)
$R = 8{,}31$ J/mol·°K
Rezultatele sînt ilustrate în figura 3 respectiv tabelul 5

Tabelul 5

Parametrii de activare pentru reacția de adiție a acidului dimetilditiofosforic la esterul dietilmaleic și dietilfumaric

Componenta	E_a KJ/mol	$\Delta H^{\#}$ KJ/mol	$\Delta S^{\#}$ J/mol. grad
Dietilmaleat	21,981	19,29	—240,45
Dietilfumarat	51,450	48,76	—149,94

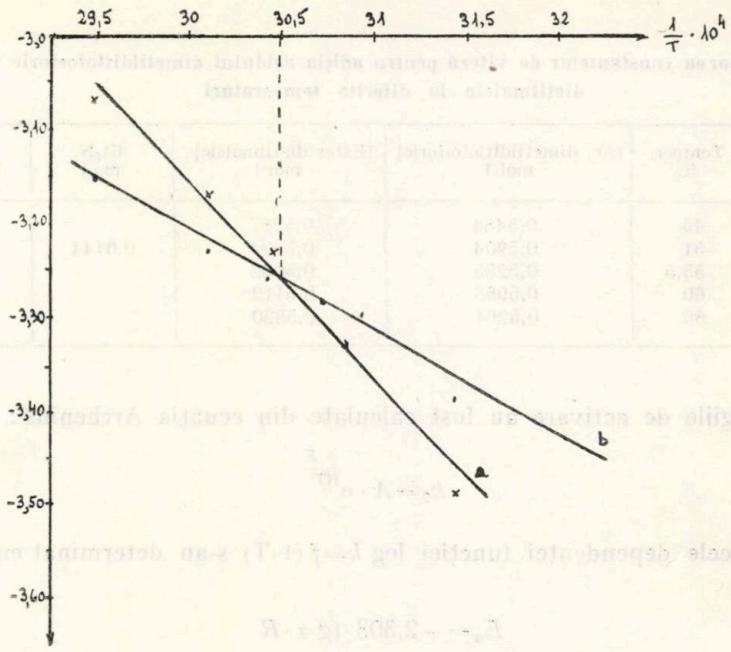


Fig. 3. Variaţia constantei de viteză în funcţie de temperatură în cazul adiţiei acidului dimetilditiofosforic la :
a — dietilfumarat în condiţiile : $[Et_3N]=0{,}014$ mol/l, $T_1=313$ °K, $T_2=319$ °K, $T_3=324$ °K, $T_4=328{,}5$ °K, $T_5=333$ °K, $T_6=339$ °K ;
b — dietilmaleat în condiţiile : $[Et_3N]=0{,}014$ mol/l, $T_1=318$ °K, $T_2=324$ °K, $T_3=328{,}5$ °K, $T_4=333$, °K, $T_5=339$ °K.

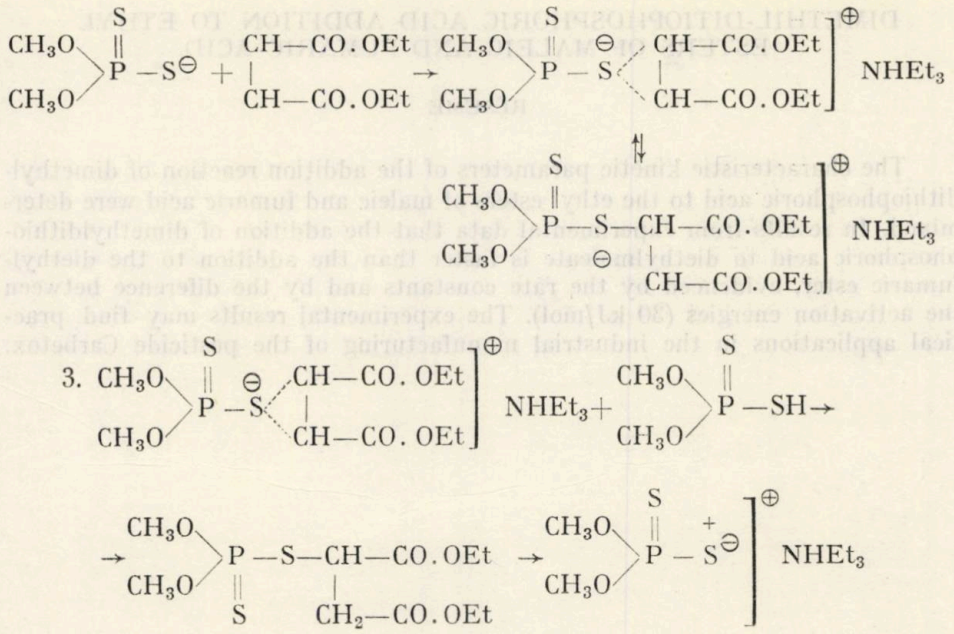
Interpretarea rezultatelor

Din rezultatele experimentale rezultă că adiţia acidului dimetilditiofosforic la esterul dietilmaleic decurge mai rapid decît adiţia la esterul dietilfumaric. Faptul este evidenţiat atît de constantele de viteză cît şi de diferenţa (30 kJ/mol) dintre energiile de activare.

Mecanismul propus, ce corespunde acestui curs cinetic, este în acord cu cel din literatură [3] şi presupune trei etape :

1. $$\begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{P}-SH+NEt_3 \xrightarrow{\text{rapid}} \begin{matrix} CH_3O \\ CH_3O \end{matrix}\!\!>\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{P}-S^{\ominus}Et_3NH^{\oplus}$$

2. Etapa lentă, determinantă de viteză, presupune atacul anionului asupra dublei legături etilenice activate a esterilor, cu formarea unui intermediar activ :



Reprezentarea structurii ciclice a intermediarului activ confirmă rezultatele experimentale obţinute, esterul dietilfumaric reacţionînd mai încet decît esterul dietilmaleic deoarece nu poate forma intermediarul ciclic datorită distribuţiei uniforme a electronilor π în izomerul trans.

Mecanismul propus este confirmat şi de faptul că entropia de activare este mai mică pentru esterul dietilmaleic deci, în acest caz, starea de tranziţie este mai rigidă, gradele de libertate de translaţie, vibraţie, rotaţie sînt mai puţine în timp ce valoarea mai mare a entropiei de activare pentru esterul dietilfumaric sugerează o stare de tranziţie cu structură deschisă şi posibilităţi multiple de mişcare.

Trebuie însă remarcat faptul că, deşi energia de activare este mai mică pentru esterul dietilmaleic, constanta de viteză pentru dietilmaleat este mai mare decît cea pentru dietilfumarat doar pînă la temperatura de 54 °C. La temperaturi mai mari, situaţia se inversează (figura 3).

LITERATURĂ

1. F. Cuiban, A. Lupea, Date nepublicate
2. A.I. Ribnicova, O.C. Smirnov, V.I. Seicenco, L.S. Ehgheli, J. Vsesoiuzn. Him. Obşestva im. D. I. Mendeleeva, *12*, 693 (1967)
3. I.V. Tanciuc, A.A. Corniţenco, J. Organ. Him., *12*, 2057 (1956)
4. Shohei Inone, Shin'ichi Ohashi, Yoshiro Urmo, Polymer Journal, *3*, 611 (1972)
5. Harumi Assa, Nippon Co. Ltd. Kawasaki, Japan 85247 (1964) ; C.A. *61*, 5770 (1964)
6. F. Cuiban, Alfa Lupea, C. Szabo, Buletinul Institutului Politehnic „Traian Vuia", *24*, 22 (1979)
7. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Organo-Phosphorische Verbindungen, (ed. E. Müller), vol. 12, partea 1, pag. 623. Stuttgart, 1964.
8. * * * Normes pour les pesticides utilisés dans la santé publique, Organisation Mondial de la Santé, pag. 84, Geneve, 1974
9. A.C. Hill, M. Muntes, A. Osmoni, Analyst An., *92*, 496 (1967)
10. I.A. Schneider, Cinetica chimică, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1974

DIMETHIL-DITIOPHOSPHORIC ACID ADDITION TO ETHYL ESTERS OF MALEIC AND FUMARIC ACID.

RÉSUMÉ

The characteristic kinetic parameters of the addition reaction of dimethyldithiophosphoric acid to the ethyl esters of maleic and fumaric acid were determined. In results from experimental data that the addition of dimethyldithiophosphoric acid to diethylmaleate is faster than the addition to the diethylfumaric ester, evidenced by the rate constants and by the diference between the activation energies (30 kJ/mol). The experimental results may find practical applications in the industrial manufacturing of the pesticide Carbetox.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26(40) Fascicola 1 —1981

INSTALAŢIE DE ETALONARE A MICRODEBITMETRULUI PENTRU GAZE

DE

DELIA PERJU, A. DEAKY, T. TODINCĂ

În cadrul prezentei lucrări, s-a elaborat metoda de etalonare a microdebitmetrului pentru gaze şi s-a proiectat şi realizat o instalaţie de laborator care funcţionează avînd la bază această metodă. În literatura de specialitate nu există date referitoare la instalaţii de etalonare a aparatelor care măsoară debite foarte mici de gaze şi lichide [1, 2]. Avînd în vedere faptul că, microdebitmetrul pentru gaze urmează a fi asimilat în producţia de serie la I.A.U.C-Bucureşti şi că Institutul Naţional de Metrologie nu dispune de nici un fel de aparat sau instalaţie pentru măsurarea cu precizie a debitelor mici de gaze, a fost necesară elaborarea metodei de etalonare, precum şi proiectarea şi realizarea instalaţiei de etalonare.

1. Principiul metodei de etalonare a microdebitmetrului pentru gaze

Ecuaţia de funcţionare a microdebitmetrului pentru gaze este de forma [3, 4, 5] :

$$U = K \cdot q_m \tag{1}$$

unde : U — tensiunea de dezechilibru a punţii traductorului debitmetric, proporţională cu debitul masic de gaz (V) ;

K — sensibilitatea aparatului, pentru un anumit gaz, $\left(\frac{V \cdot s}{kg}\right)$;

q_m — debit masic de gaz, (kg/s).

Metoda de etalonare trebuie să asigure posibilitatea măsurării cît mai precise a tensiunii de ieşire U şi a debitului masic de gaz q_m, care trece prin aparat.

Metoda adoptată se bazează pe măsurarea directă a tensiunii de ieşire la un milivoltmetru de precizie ridicată şi pe măsurarea indirectă a debitului masic de gaz care trece prin microdebitmetru.

În figura 1 este prezentat schematic principiul metodei.

Această metodă se bazează pe proporţionalitatea (egalitatea) existentă între debitul volumic de lichid (apă) ce se scurge din vas şi debitul volumic de aer care se aspiră prin microdebitmetru, aerul luînd locul lichidului scurs.

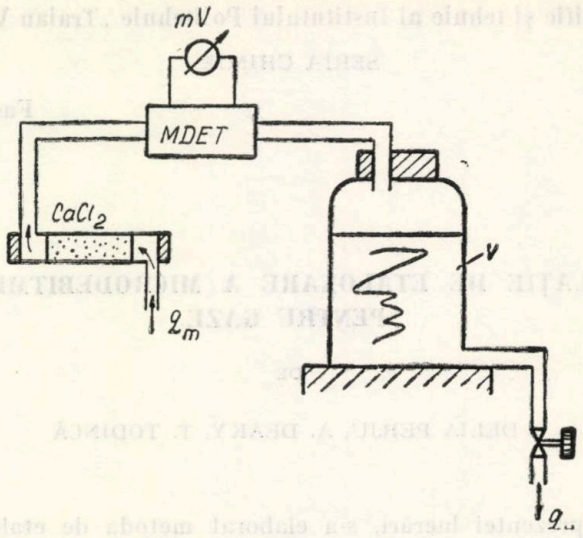


Fig. 1. Principiul metodei de etalonare.

Deci :

$$q_{v\ apă} = q_{v\ aer} \tag{2}$$

Debitul volumic de aer se poate exprima din legea generală a gazelor :

$$\frac{P \cdot V}{T} = \frac{P_0 \cdot V_0}{T_0} \tag{3}$$

Știind că :

$$V = \frac{m}{\rho}, \quad \text{avem} \quad q_{v0\ aer} = \frac{q_{m\ aer}}{\rho_0}$$

$$\frac{P \cdot q_{v\ aer}}{T} = \frac{P_0 \cdot q_{v0\ aer}}{T_0} \tag{4}$$

$$\frac{P \cdot q_{v\ aer}}{T} = \frac{P_0 \cdot q_{m\ aer}/\rho_0}{T_0} \tag{4a}$$

Din relația (4a) se explicitează $q_{v\ aer}$:

$$q_{v\ aer} = \frac{T \cdot P_0}{T_0 \cdot P \cdot \rho_0} \cdot q_{m\ aer} \tag{5}$$

Dacă se înlocuiește relația (5) în ecuația (2), se obține :

$$q_{v\ apă} = \frac{P_0 \cdot T}{P \cdot T_0 \cdot \rho_0} \cdot q_{m\ aer} \tag{6}$$

Din relația (6) se explicitează $q_{m\ aer}$:

$$q_{m\ aer} = \frac{\rho_0 \cdot T_0}{P_0} \cdot \frac{P}{T} \cdot q_{v\ apă} \tag{7}$$

Relația (7) exprimă proporționalitatea între debitul masic de aer aspirat prin microdebitmetru și debitul volumic de lichid care se scurge din vas.

În relația (7) termenul $\frac{\rho_0 \cdot T_0}{P_0}$ este o constantă pentru fiecare gaz.

Cu ajutorul relației (7) se poate calcula debitul masic de aer $q_{m\ aer}$, măsurînd cu precizie debitul volumic de apă $q_{v\ apă}$.

Pentru presiunea P se utilizează următoarea relație de calcul:

$$P = P_b - P_{vs} \pm \Delta P \tag{8}$$

în care: P_b — presiunea barometrică, mm col. Hg;

P_{vs} — presiunea de saturație a vaporilor de apă la temperatura de lucru T, mm col. Hg;

ΔP — suprapresiunea sau depresiunea din vas față de presiunea atmosferică, mm col. Hg; ΔP este cu semnul —, dacă în vas este depresiune și este cu semnul + dacă în vas este suprapresiune.

Înlocuind expresia lui P din relația (8) în relația (7), rezultă:

$$q_{m\ aer} = \frac{\rho_0 \cdot T_0}{P_0} \cdot \frac{(P_b - P_{vs} \pm \Delta P)}{T} \cdot q_{v\ apă} \tag{9}$$

Relația (9) este valabilă și în cazul utilizării altor gaze la etalonarea microdebitmetrului, cu condiția ca densitatea ρ_0 să primească valoarea corespunzătoare gazului respectiv.

2. Instalație pentru etalonarea microdebitmetrului pentru gaze cu buclă de reglare automată a debitului de lichid

Instalația proiectată și realizată, care are la bază metoda de etalonare prezentată, este redată schematic în figura 2.

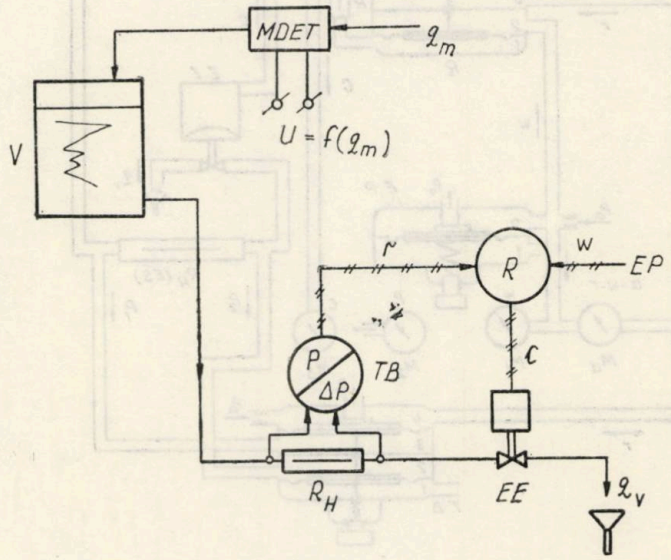


Fig. 2. Schema instalației de etalonare, cu buclă de reglare automată a debitului de lichid.

Microdebitmetrul electrotermic este plasat pe conducta de aspirație a aerului în vasul V. Tensiunea de ieșire se măsoară prin metoda compensației la un aparat de precizie ridicată.

Pe durata unei determinări, debitul volumic de lichid q_v, ce se scurge din vas, se menține constant prin intermediul unei bucle de reglare automată, realizată cu elemente pneumatice de joasă presiune [6, 5].

Aceste elemente lucrează cu presiunea de alimentare de 3 000 N/m^2 și cu semnale de ieșire cuprinse în domeniul 500—2 500 N/m^2.

În calitate de element sensibil se utilizează rezistența R_H, care are rolul de a converti debitul de lichid într-o cădere de presiune ΔP (apă).

Mărimea ΔP constituie mărimea de intrare pentru traductorul de bază TB, care are rolul de a converti căderea de presiune ΔP (apă) într-o presiune de aer proporțională.

Presiunea de ieșire a traductorului de bază constituie mărime de reacție r a regulatorului pneumatic R cu comportare PI. Mărimea de referință w este furnizată de către elementul de prescriere EP pneumatic.

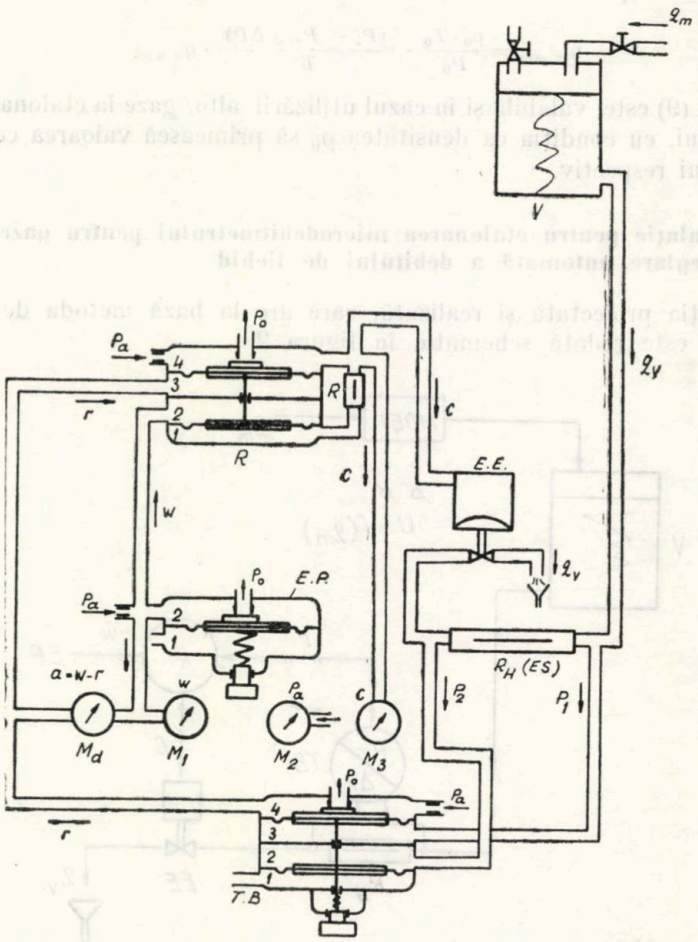


Fig. 3. Schema buclei de reglare automată a debitului de lichid.

Mărimea de ieşire a regulatorului R, care este mărimea de comandă c, acţionează asupra elementului de execuţie EE, realizat sub forma unui ventil de reglare pentru debite mici de lichide.

Elementul automatizat la acest circuit de reglare, este porţiunea de conductă cuprinsă între rezistenţa hidraulică $R_H(ES)$ şi ventilul de reglare (EE).

În figura 3 este prezentată schema detaliată a buclei de reglare automată a debitului.

Presiunile de ieşire ale elementelor pneumatice se măsoară la tuburi manometrice cu apă, fixate pe un panou manometric din stiplex.

În cazul etalonării microdebitmetrului pentru alte gaze decît aerul, instalaţia din figura 2 este completată cu o serie de elemente anexe (Figura 4).

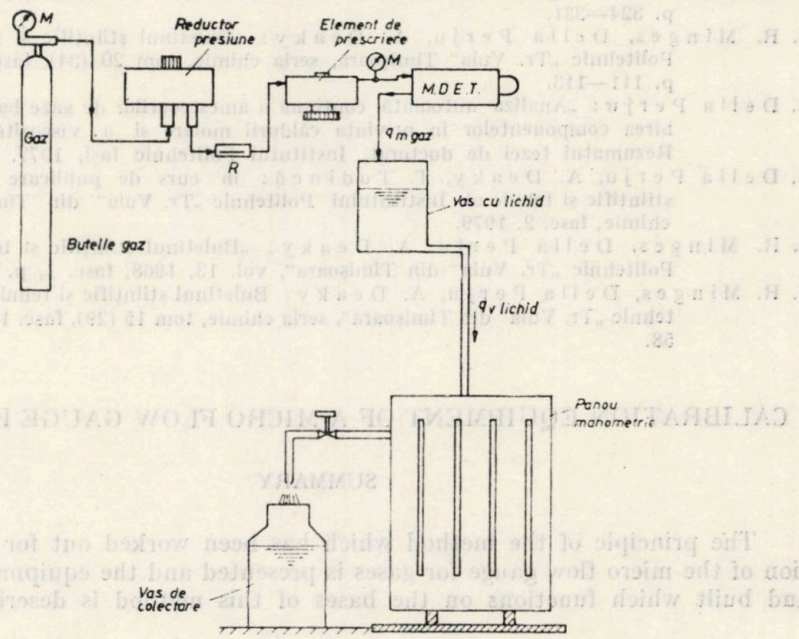


Fig. 4. Schema instalaţiei de etalonare, la măsurarea debitelor altor gaze, decît aerul.

Gazul al cărui debit se măsoară se introduce din butelie, prin intermediul unui reductor de presiune (0,05 ats) la intrarea unui element de prescriere. Între reductorul de presiune şi elementul de prescriere se intercalează o duză de alimentare sub forma unui tub metalic. Cu ajutorul elementului de prescriere se menţine o presiune constantă de aprox. 30—40 mm col. H_2O la intrarea microdebitmetrului, în timpul determinărilor.

La etalonarea microdebitmetrului cu gaze solubile în apă, este necesar ca în vasul din care se evacuează apa, să se afle la suprafaţa acesteia o peliculă de ulei de aprox. 2 cm grosime. Această peliculă are rolul de a împiedica contactul direct dintre gazul solubil şi apă.

Toate elementele pneumatice de joasă presiune ale buclei de reglare automată a debitului de lichid sînt montate în spatele panoului manometric.

Studiul comportării statice şi dinamice a instalaţiei de etalonare a pus în evidenţă stabilitatea, calitatea şi precizia ridicată a buclei de reglare a debi-

tului de lichid. Acest lucru conferă întregii instalații de etalonare o comportare foarte bună. Astfel constanta de timp este foarte mică, de aprox. 10 s, iar precizia de reglare este de $\pm 1\%$.

Prin precizia ridicată de reglare a debitului de lichid, se asigură o precizie ridicată de măsurare a acestuia, și implicit o precizie ridicată de determinare a debitului masic de gaz aspirat prin microdebitmetru.

BIBLIOGRAFIE

1. P. Popescu, P. Mihordea: „Măsurarea debitului în tehnică", Ed. tehnică, București, 1969, p. 309—312.
2. Gabriel Gheorghe: „Măsurarea debitelor de fluide", Ed. tehnică, București, 1978, p. 324—331.
3. R. Minges, Delia Perju, A. Deaky: „Buletinul științific și tehnic al Inst. Politehnic „Tr. Vuia" Timișoara, seria chimie, tom 20 (34), fascicola 1, 1975, p. 111—113.
4. Delia Perju: „Analiza automată continuă a amestecurilor de gaze bazată pe deosebirea componentelor în privința căldurii molare și a vîscozității dinamice", Rezumatul tezei de doctorat, Institutul Politehnic Iași, 1977.
5. Delia Perju, A. Deaky, T. Todincă: în curs de publicare în „Buletinul științific și tehnic al Institutului Politehnic „Tr. Vuia" din Timișoara", seria chimie, fasc. 2, 1979.
6. R. Minges, Delia Perju, A. Deaky: „Buletinul științific și tehnic al „Inst. Politehnic „Tr. Vuia" din Timișoara", vol. 13, 1968, fasc. 1, p. 254.
7. R. Minges, Delia Perju, A. Deaky: Buletinul științific și tehnic al Inst. Politehnic „Tr. Vuia" din Timișoara", seria chimie, tom 15 (29), fasc. 1, 1970, p. 45—58.

CALIBRATION EQUIPMENT OF A MICRO FLOW GAUGE FOR GASES

SUMMARY

The principle of the method which has been worked out for the calibration of the micro flow gauge for gases is presented and the equipment designed and built which functions on the bases of this method is described.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26(40) **Fascicola 1 —1981**

MĂSURAREA SUMEI ŞI DIFERENŢEI DE DEBITE CU MICRODEBITMETRUL PENTRU GAZE

DE

DELIA PERJU, A. DEAKY, T. TODINCA

În această lucrare sînt prezentate rezultatele obţinute la măsurarea sumei şi diferenţei de debite cu ajutorul microdebitmetrului pentru gaze [1], aparat ce urmează a fi asimilat în producţia de serie la I.A.U.C. Bucureşti.

1. Etalonarea microdebitmetrului pentru gaze la trecerea gazului prin cîte un singur tub debitmetric

Pentru măsurarea sumei sau diferenţei a două debite, fiecare debit avînd valoarea cuprinsă între 0 şi 1 mg/s, cele două fluxuri de gaze se trimit prin cîte un singur tub debitmetric în sensuri opuse, respectiv în acelaşi sens. Din acest motiv, în vederea aprecierii performanţelor debitmetrului ca şi aparat de măsurare a sumei şi diferenţei de debite, este important să se traseze caracteristica de etalonare a microdebitmetrului, atunci cînd gazul trece prin cîte un singur tub debitmetric.

Determinarea acestor caracteristici de etalonare se poate face cu o instalaţie de etalonare specială [2], sau cu una ce utilizează rezistenţe pneumatice laminare.

În fig. 1 este redată instalaţia experimentală cu rezistenţe pneumatice laminare. Aceasta se poate utiliza atît la trasarea caracteristicilor de etalonare a microdebitmetrului în situaţia în care gazul parcurge cîte un singur tub debitmetric cît şi la etalonarea aparatului în vederea măsurării sumei a două debite.

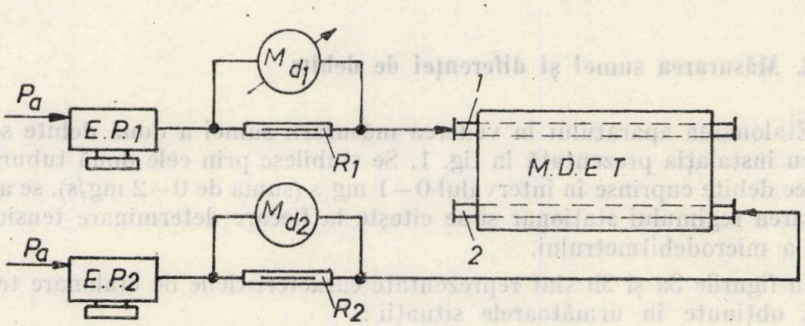


Fig. 1. Schema instalaţiei de etalonare a microdebitmetrului pentru gaze în vederea măsurării sumei de debite.

Drept surse de presiune se folosesc elementele de prescriere EP_1 pentru tubul 1 și EP_2 pentru tubul debitmetric 2. Căderile de presiune Δp_1 și Δp_2 pe rezistențele R_1 și R_2 se măsoară cu manometrele diferențiale Md_1 respectiv Md_2.

Pe baza relației $q_m = \Delta p/R$, se poate stabili debitul masic de gaz, q_m, ce trece prin fiecare tub. Elementele de prescriere EP_1 și EP_2 sînt elemente pneumatice de joasă presiune, [3, 4]. Cu ajutorul lor se pot crea pe rezistențele pneumatice R_1 și R_2 căderi de presiune de valori diferite, dar constante în timp.

În figurile 2a și 2b sînt reprezentate caracteristicile de etalonare pentru microdebitmetru, în situațiile în care debitul trece prin tubul debitmetric 1, respectiv 2.

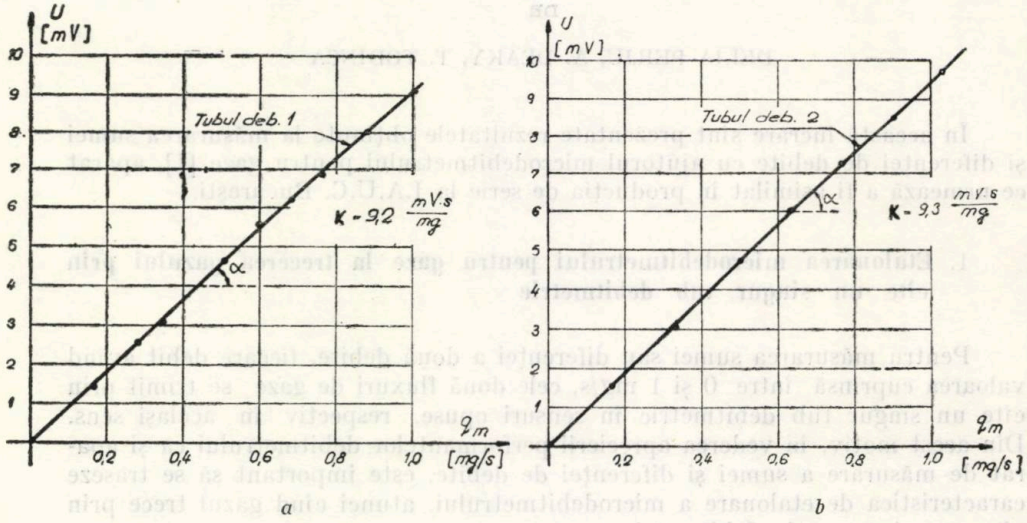


Fig. 2 a, 2 b. Dependența tensiune-debit în situația în care gazul trece prin cîte un singur tub debitmetric.

Diferența între pantele celor două drepte de etalonare este mică (sub 1,5%), ceea ce indică faptul că cele două tuburi ale microdebitmetrului se comportă foarte puțin diferit între ele.

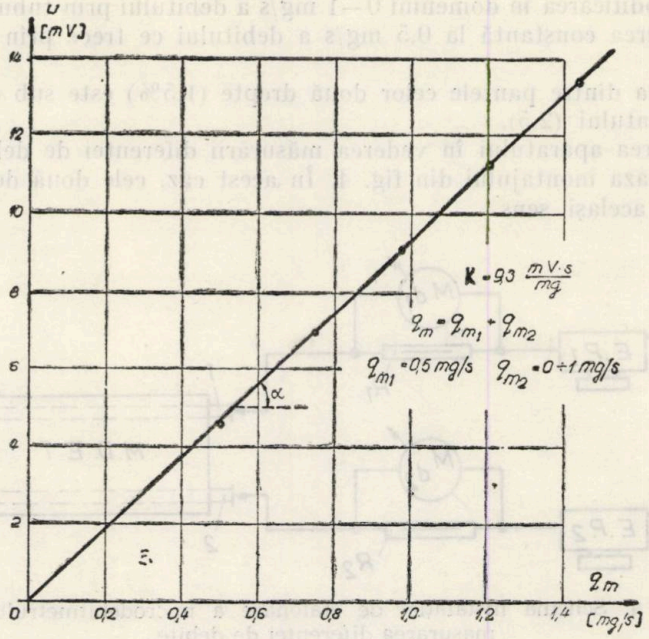
În calitate de rezistențe pneumatice laminare s-au folosit tuburi capilare din sticlă, cu diametrul interior de 0,1—0,5 mm, avînd valori de 1 000 MPl, respectiv 1 500 MPL, [5].

2. Măsurarea sumei și diferenței de debite

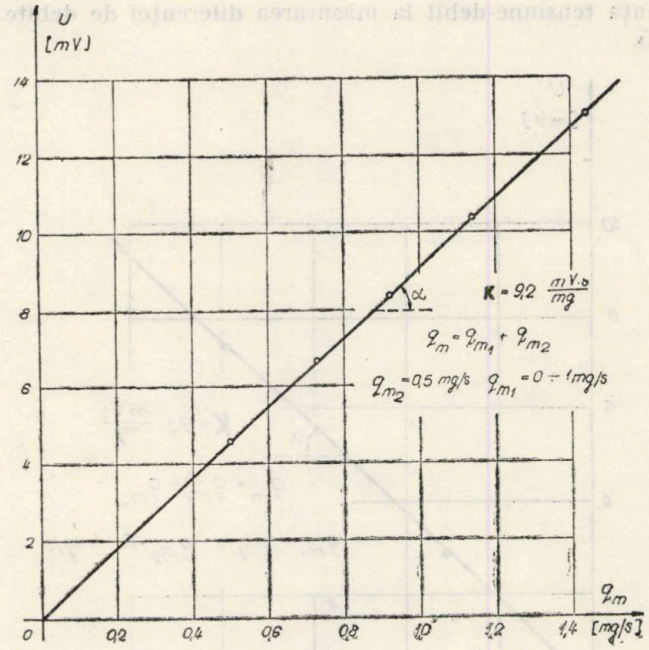
Etalonarea aparatului în vederea măsurării sumei a două debite se poate face cu instalația prezentată în fig. 1. Se stabilesc prin cele două tuburi debitmetrice debite cuprinse în intervalul 0—1 mg/s (suma de 0—2 mg/s), se așteaptă instalarea regimului staționar și se citește la fiecare determinare tensiunea de ieșire a microdebitmetrului.

În figurile 3a și 3b sînt reprezentate caracteristicile de etalonare tensiune-debit, obținute în următoarele situații :

— la modificarea în domeniul 0—1 mg/s a debitului prin tubul debitmetric 2 și menținerea constantă la 0,5 mg/s a debitului prin tubul debitmetric 1 ;



a



b

Fig. 3 a, 3 b. Dependența tensiune-debit la măsurarea sumei de debite.

— la modificarea în domeniul 0—1 mg/s a debitului prin tubul debitmetric 1 şi menţinerea constantă la 0,5 mg/s a debitului ce trece prin tubul debitmetric 2.

Diferenţa dintre pantele celor două drepte (1,5%) este sub clasa de precizie a aparatului (2,5).

Etalonarea aparatului în vederea măsurării diferenţei de debite se poate efectua pe baza montajului din fig. 4. În acest caz, cele două debite parcurg tuburile în acelaşi sens.

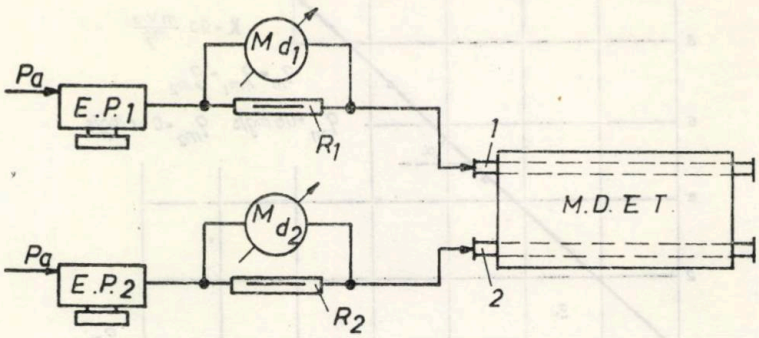


Fig. 4. Schema instalaţiei de etalonare a microdebitmetrului la măsurarea diferenţei de debite.

Conform montajului, tensiunea de ieşire va fi funcţie de debitul $q_m = q_{m1} - q_{m2}$.

Dependenţa tensiune-debit la măsurarea diferenţei de debite este prezentată în fig. 5.

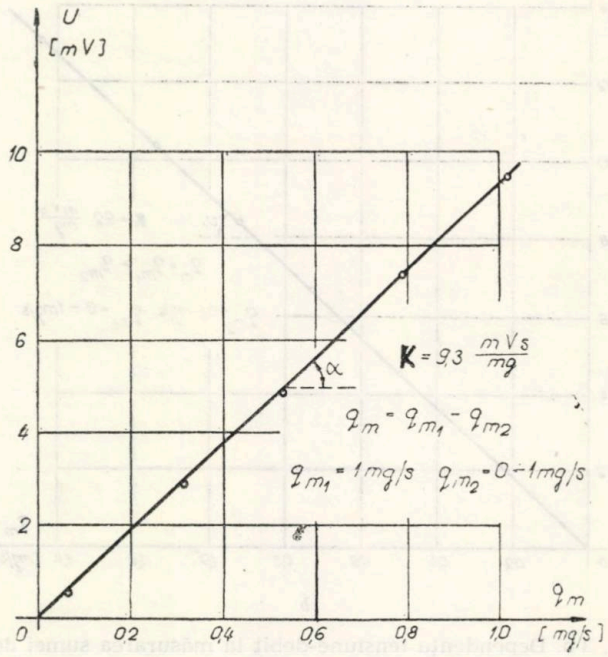


Fig. 5. Dependenţa tensiune-debit la măsurarea diferenţei de debite.

Comparînd figurile 2, 3 și 5, se constată că pantele dreptelor ce reprezintă dependența tensiune-debit sînt foarte puțin diferite între ele, (diferență sub 1,5%). Avînd în vedere clasa de precizie a aparatului (2,5), se poate afirma că microdebitmetrul electrotermic pentru gaze poate fi folosit la măsurarea sumei și diferenței de debite. Se pot măsura sume și diferențe de debite ale aceluiași gaz, fiind în prealabil necesară etalonarea microdebitmetrului în situația în care gazul trece prin cîte un singur tub debitmetric. Această etalonare este necesară pentru a stabili dacă tuburile debitmetrice sînt sau nu echivalente. Pentru îndeplinirea condiției amintite mai sus, este deosebit de important ca rezistențele electrice ale brațelor punții Wheatstone să fie cît mai egale și totodată uniform bobinate. Tensiunea de ieșire a debitmetrului este suma tensiunilor ce ar apare la trecerea pe rînd a celor două debite (la măsurarea sumei), respectiv diferența tensiunilor ce ar apare la trecerea succesivă a celor două debite, fiecare, prin cîte un singur tub debitmetric.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Minges, A. Deaky, Delia Perju: Bul. Șt. și Tehn. IPTVT, seria Chimie tom 20 (34), fasc. 1, 1975, p. 111—116
2. Delia Perju, A. Deaky, T. Todinca: în curs de publicare în Bul. Șt. și Tehn. IPTVT, seria Chimie
3. R. Minges, Delia Perju, A. Deaky: Bul. Șt. și Tehn. IPTVT, vol. 13, fasc. 1, 1968, p. 254.
4. Delia Perju, A. Deaky, T. Todinca: în curs de publicare în Bul. Șt. și Tehn. IPTVT, seria Chimie, fasc. 2, 1979
5. R. Minges, A. Deaky, Delia Perju: „Messen, Steuern, Regeln", 12, 1969, nr. 7, p. 268—269

THE MEASUREMENT OF THE SUM AND DIFFERENCE OF FLOWS WITH THE MICRO FLOW GAUGE FOR GASES

SUMMARY

The paper presents the results obtained in the using of an experimental prototype for a micro flow gauge for gases in the measurement of the sum and the difference of flows. The neccesary precursory steps to be made are presented in order to use the sum and the difference of flows, as well as the conditions which it has to fulfill from the constructional and functional point of view.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26(40) Fascicola 1 —1981

ACYLIERUNGSDERIVATE DER DICARBOTRIAMIDE. X. U.V.—SPEKTROSCOPISCHE UNTERSUCHUNG DER KINETIK DER ABBAUENDER—CYCLISIERUNG DES 1,5-BIS (TRICHLORACETYL)—BIURETS ZU CYANURSAURE

VON

G. OSTROGOVICH, I. IORGA UND ELENA CATALINA

Sowie in einer vorangehenden Arbeit[1] gezeigt wurde, erfährt das 1, 5—bis (Trichloracetil) - biuret (BTAB) in der Katalyse der HO^-—Ione nicht nur eine normale Cyclisierung [2, 3] unter der Bildung des unbekannten 1H, 3H-2,4-Dioxo--6-trichlormethyl-1,3,5-triazins, sondern zum Unterschied zu anderen Mono- und Di-acyl-biuretderivaten durch einem Abbau durch die Haloformreaktion, begleitet von der Alkalihydrolyse der Trichloroacetyl Gruppe, wobei sich integral Cyanursäure bildet.

Es erschien uns so interessant, den Mechanismus dieser multiplen Umwandlung anhand des Studiums der Reaktion und ihrer Kinetik zu klären.

Das UV-Absorbtionsspektrum kann zum Studium der Kinetik der Umwandlung des 1,5-Bis-(trichloroacetyl) biurets zu Cyanursäure herangezogen werden, da die Absorbtion bei 300—250 nm während der Reaktion im Masse der Bildung der Cyanursäureanione, die bei 250 nm absorbieren, abnimmt.

Die Geschwindigkeitskonstanten (GK) pseudoerster Ordnung k_1 wurden anhand der zeitlichen Abhängigkeit der Absorbtion bei 275 nm bestimmt (siehe Beschreibung der Versuche).

In Tab. 1 sind die bei verschiedener Temperatur und Hydroxyl-ionenkonzentration bestimmten Gk pseudoerster Ordnung sowie die aus der Abhängigkeit dieser von der Hydroxyl-ionenkonzentration bestimmten katalytischen Gk. k_2, zusammengetragen.

Die Aktivierungsparameter wurden wie üblich anhand der Temperaturabhängigkeit der GK pseudoerster Ordnung, bei gleicher Alkalikonzentration bestimmt. Die zum Errechnen dieser Parameter notwendigen Daten sind in Tab. 2 zusammengefasst.

Aus der grafischen Darstellung folgen :

$\Delta E^{\neq} = 8{,}464$ kcal/Mol

$\log A = 6{,}574$

$\Delta H^{\neq} = 7{,}872$ kcal/Mol

$\Delta S^{\neq} = -30{,}47$ cal/Mol °K

Um den Einfluss der Lösungsmittelpolarität auf die RG zu untersuchen, wurden die GK der in Methanol-Wasser Gemischen verschiedener Konzentration ausgeführten Cyclisierung bestimmt. (s. Tab. 3).

Tab. 1

GK pseudoerster Ordnung k_1, der Cyclisierungsreaktion des BTAB zu Cyanursäure, bei verschiedenen Temperaturen und Alkalikonzentrationen

a) In wässriger Lösung

Probe Nr.	t °C	HO^- Mol. L^{-1}	BTAB·10^4 Mol. L^{-1}	$k_1 \cdot 10^2$ s^{-1}	$k_2 \cdot 10^2$ $Mol^{-1} \cdot l \cdot s^{-1}$
1	12	2	2,153	2,00	—
2	16,5	0,05	3,137	0,198	0,85
3	16,6	0,1	3,137	0,238	
4	18	0,2	3,137	0,382	—
5	25	0,05	3,137	0,365	
6	25	0,1	3,137	0,407	1,00
7	25	0,2	3,137	0,519	

b) In Methanol-Wasser (1 : 1, vol/vol)

8	12	0,05	2,153	1,30	
9	12	0,5	2,153	1,44	0,46
10	12	1	2,153	1,73	
11	20	2	2,153	2,88	
12	22	0,05	3,137	2,49	
13	22	0,1	3,137	2,57	1,00
14	22	0,2	3,137	2,74	
15	22	2	3,137	4,49	
16	25	0,05	2,153	2,30	
17	25	0,5	2,153	3,12	
18	25	1	2,153	3,42	0,925
19	25	2	2,153	4,56	

Tab. 2

Einfluss der Temperatur auf die RG. der Cyclisierung des BTAB zu Cyanursäure in Methanol-Wasser (1 : 1, vol/vol)

t °C	BTAB·10^4 $mol \cdot l^{-1}$	HO^- $mol \cdot l^{-1}$	$k_1 \cdot 10^2$ s^{-1}	$\frac{1 \cdot 10^3}{T}$	log k_1
12	2,153	2	2,00	3,509	$\bar{2}$,301
20	2,153	2	2,88	3,413	$\bar{2}$,460
25	2,153	2	4,56	3,356	$\bar{2}$,660

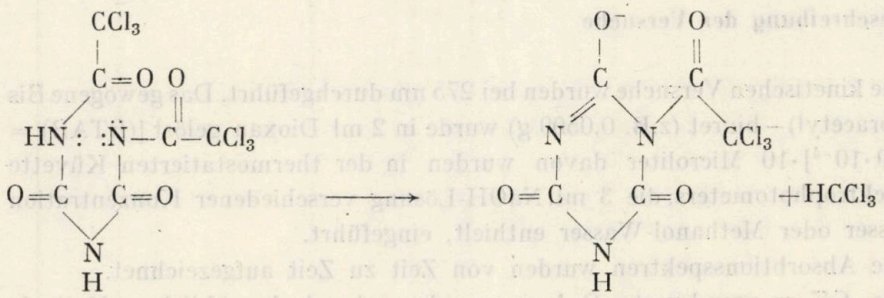
Tab. 3

Einfluss des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeit der Cyclisierung des BTAB zu Cyanursäure (t = 25 °C; NaOH = 0,5 N; BTAB = 2,153 10^{-4} mol l^{-1}

Probe Nr.	MeOH % vol.	HOH % vol.	E_T	$k_1 \cdot 10^2$ s^{-1}
17	50	50	58,3	3,12
20	35	65	59,4	3,23
21	20	80	61,0	2,87
22	10	90	62,2	2,24

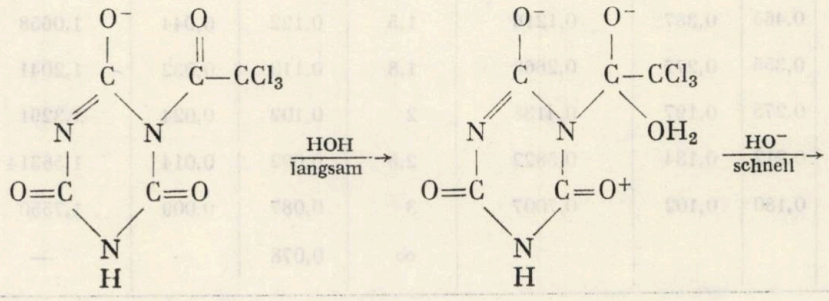
Aus den erwähnten experimentellen Befunden kann man Schlussfolgerungen in bezug auf den Abbau-Cyclisierungsprozess des BTAB zu Cyanursäure durch Haloforme-Spaltung und Hydrolyse des Trichloroacetylrestes, ziehen.

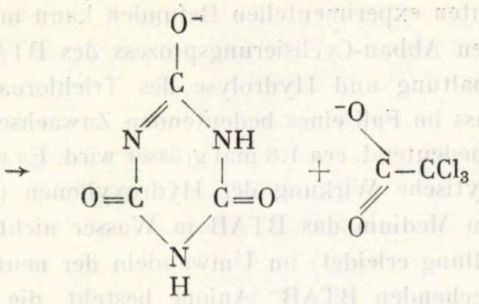
Tab. 1 zeigt, dass im Fall eines bedeutenden Zuwachsens der HO^-—Konzentration k_1 nur unbedeutend, cca 1,8 mal grösser wird. Es wird so augenscheinlich, dass die katalytische Wirkung der Hydroxylionen (unbedingt notwendig, da in neutralem Medium das BTAB in Wasser nicht löslich ist und so auch keine Umwandlung erleidet) im Umwandeln der neutralen BTAB Moleküle zu den entsprechenden $BTAB^-$ Anione besteht, die *gleich* durch eine SN_i—Reaktion cyclisieren und gleichzeitig auch eine haloforme Spaltung erleiden. Die beiden Prozesse können kinetisch nicht erfasst werden. Wir sind der Meinung, dass sie gleichzeitig, in einem einzigen Schritt stattfinden :



BTAB$^-$ N-Trichloracetil-tricarbimid (Anion)

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Lösungsmittelpolarität, zeigt eine nur kleine Abnahme der Geschwindigkeit mit der Polarität (ausgedrückt anhand des empirischen Lösungsmittel-Reichardt-Dimroth-E_T-Parameters), was augenscheinlich einer Ladungsdiffusion im Übergangszustand zuzuschreiben ist. Es wird so offensichtlich, dass die gemessene Geschwindigkeit, die der letzten Etappe ist : Hydrolyse des Trichloracetylrestes durch den klassischen SN_2-Mechanismus. Diese Reaktion muss nicht unbedingt durch die Addition des Hydroxylions sondern kann auch ganz einfach mit Wasser stattfinden, da von einem tertiären Imid die Rede ist.





Der Antrieb dieser Reaktion ist die Bildung des isovalenten Trichloroacetat- und des Cyanursäure-anions.

Beschreibung der Versuche

Die kinetischen Versuche wurden bei 275 nm durchgeführt. Das gewogene Bis (trichloracetyl)—biuret (z.B. 0,0509 g) wurde in 2 ml Dioxan gelöst [(BTAB) = $=2{,}159 \cdot 10^{-4}] \cdot 10$ Microliter davon wurden in der thermostatierten Küvette des Spektrophotometers, die 3 ml NaOH-Lösung verschiedener Konzentration in Wasser oder Methanol-Wasser enthielt, eingeführt.

Die Absorbtionsspektren wurden von Zeit zu Zeit aufgezeichnet.

Die GK-en pseudoerster Ordnung wurden anhand der üblichen Methode berechnet. Ein Rechenbeispiel ist in Tab. 4 und Abb. 1 und 2 angegeben.

Aus Abb. 2 folgt der Wert der Konstanten $k_1 = 2{,}55 \cdot 10^{-2}\ s^{-1}$.

Tab. 4

Rechenbeispiel von k_1, der Cyclisierung des BTAB zu Cyanursäure · NaOH = 0,1 N ; MeOH—HOH = 1 : 1 vol : vol. ; t = 22 °C

Zeit (Min.)	E_t	$E_t - E_\infty$	$\log \frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty}$	Zeit (Min.)	E_t	$E_t - E_\infty$	$\log \frac{E_0 - E_\infty}{E_t - E_\infty}$
0	0,590	0,512	0	1,2	0,150	0,072	0,8519
0,2	0,465	0,387	0,1216	1,5	0,122	0,044	1,0658
0,4	0,355	0,277	0,2668	1,8	0,110	0,032	1,2041
0,6	0,275	0,197	0,4138	2	0,102	0,024	1,3291
0,8	0,212	0,134	0,5822	2,5	0,092	0,014	1,56314
1	0,180	0,102	0,7007	3	0,087	0,009	1,7550
				∞	0,078	—	—

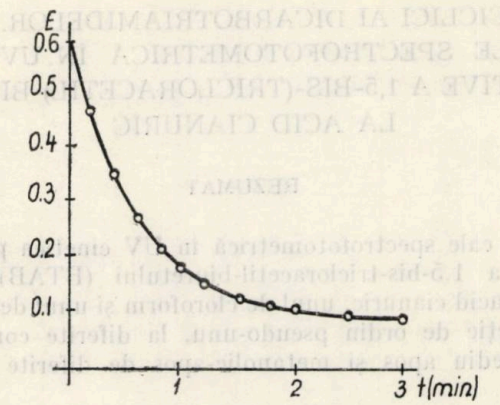


Abb. 1. Zeitliche Abhängigkeit der Extinktion bei 275 nm

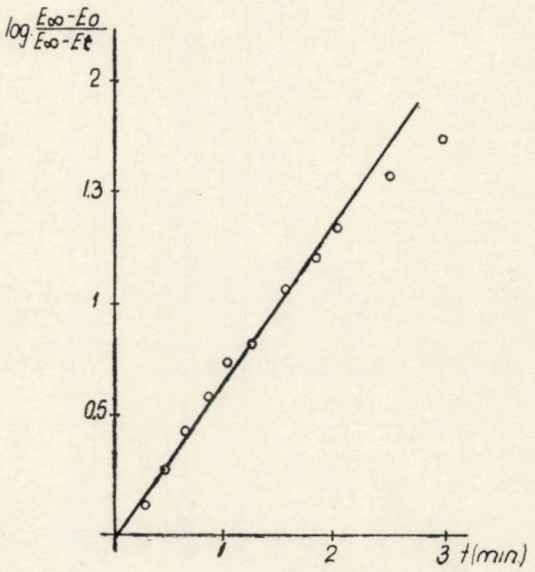


Abb. 2. Bestimmung der GK pseudoerster Ordnung (Daten in Tab. 4).

LITERATURVERZEICHNISS

1. Elena Catalina, I. Iorga u. G. Ostrogovich, Bul. Şt. şi Tehn. IPT (Seria Chimie) Tom 19 (33) Fasc. 2/1974, 223.
2. G. Ostrogovich u. Elena Catalina, Bul. Şt. şi Tehn. IPT (Seria Chimie) Tom 19 (33), Fasc. 1/1974, 7—12.
3. G. Ostrogovich, Elena Catalina u. I. Iorga. Bul. Şt. şi Tehn. IPT (Seria Chimie) Tom. 19 (33), fasc. 2/1974, 213.

DERIVAŢI ACICLICI AI DICARBOTRIAMIDELOR. X. STUDIUL CINETIC PE CALE SPECTROFOTOMETRICĂ ÎN UV AL CILIZĂRII DEGRADATIVE A 1,5-BIS-(TRICLORACETIL)-BIURETULUI LA ACID CIANURIC

REZUMAT

S-a studiat pe cale spectrofotometrică în UV cinetica procesului de ciclizare degradativă a 1,5-bis-tricloracetil-biuretului (BTAB), (soldat cu formarea unui mol de acid cianuric, unul de cloroform şi unul de acid tricloracetic), în condiţii de reacţie de ordin pseudo-unu, la diferite concentraţii alcaline, temperaturi, în mediu apos şi metanolic-apos de diferite polarităţi.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

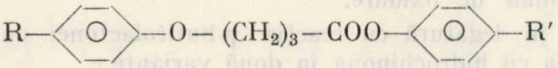
Tom 26(40) Fascicola 1 —1981

CRISTALE LICHIDE CU STRUCTURA DE ESTERI. II. PROCEDEU DE OBŢINERE A UNOR ACIZI γ -FENOXI-n-BUTIRICI ŞI ESTERI AROMATICI AI ACESTORA

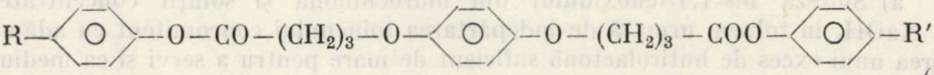
DE

MARIA NUŢIU, R. BACALOGLU, M. DĂRĂBANŢU, Z. PAP

Obiectul lucrării îl constituie prepararea şi caracterizarea fizico-chimică a unor esteri ai acizilor γ -fenoxi-n-butirici cu fenoli p-substituiţi, de tipul A şi B, în vederea recrutării din această clasă a unor eventuale cristale lichide. Astfel de structuri sînt foarte puţin studiate în literatură, iar o bună parte dintre produşii şi intermediarii discutaţi nu sînt descrişi, ceea ce a impus, în fiecare caz, o caracterizare cît mai completă a acestora.



(A)



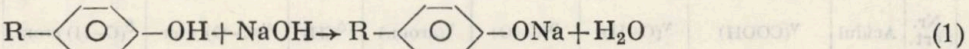
(B)

R=CH_3, OCH_3

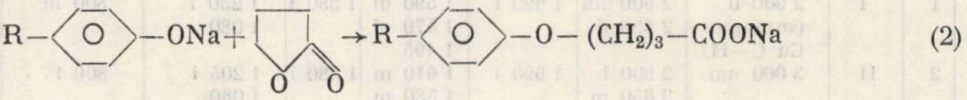
R'=CH_3, C_4H_9, OCH_3

Rezultate şi discuţii

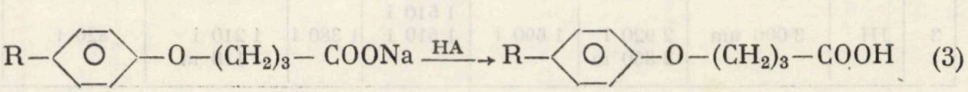
În rîndul reacţiilor de deciclizare a lactonelor, în general, dar mai ales în cazul γ-butirolactonei, produşii obţinuţi prin interacţiunea cu fenoxizi, sînt relativ bine cunoscuţi şi au multiple întrebuinţări. În încercările noastre de a obţine o nouă gamă de compuşi cu eventuale proprietăţi nematice am recurs la următoarea cale :



(1)



(2)



(3)

S-au preparat γ-fenoxiacizii corespunzători fenolului, p-cresolului şi hidroxichinonei obţinînd acizii : γ-fenoxi-n-butiric (I), γ-(p-metil) - fenoxi--n-butiric (II) şi γ-(fenilen-1, 4-bis-dioxa)-n-butiric (III).

S-a pus la punct o metodă simplificată de lucru care cuprinde două etape distincte :

— obţinerea fenoxidului din fenol şi o soluţie concentrată de NaOH, prin distilarea continuă azeotropă a unui amestec de toluen şi apă (reacţia (1)) ;

— obţinerea sării acidului prin reacţia γ-butirolactonei cu suspensia de fenoxid în toluen, la reflux (reacţia (2)).

După datele din literatură rezultă că alţi autori [1—4] recurg, în scopuri similare, la operaţii suplimentare atît în timpul sintezei cît şi la prelucrarea masei de reacţie, precum şi la timpi de contact mai îndelungaţi, cu randamente comparabile cu cele obţinute de noi.

Pornind de la datele existente, destul de puţine şi nu întotdeauna reproductibile [1, 4], s-a elaborat un procedeu de sinteză bazat pe folosirea toluenului ca mediu de reacţie. Acesta prezintă următoarele avantaje : este miscibil atît cu fenolii, cît şi cu butirolactonə ; formează azeotrop heterogen cu apa, ceea ce permite urmărirea mersului reacţiei ; produsul de reacţie — fenoxidul — este insolubil. În condiţiile utilizării unei instalaţii tipice esterificărilor cu distilare azeotropă, operaţiile suplimentare se execută fără modificări de aparatură, iar prin natura solventului folosit, unele dintre acestea sînt complet eliminate. Randamentele nu sînt semnificativ inferioare celor menţionate în literatură, dar puritatea produsului este net superioară, întrucît condiţiile stabilite asigură protejarea fenolilor de oxidare.

În literatură nu apar date în legătură cu reacţia γ-butirolactonei cu polifenoli. Noi am realizat reacţia cu hidrochinona în două variante :

a) Sinteza bis-1,4-fenoxidului din hidrochinonă şi soluţii concentrate de NaOH, în toluen, urmată de îndepărtarea toluenului concomitent cu adăugarea unui exces de butirolactonă suficient de mare pentru a servi şi ca mediu de reacţie.

b) Sinteza bis-1,4-fenoxidului cu îndepărtarea completă a toluenului, ca azeotrop cu apa şi ca atare, urmată de contactul direct al lactonei cu reziduul solid rămas.

Indiferent de variantă, reacţia propriu-zisă se declanşează la 175—180 °C.

Structura fenoxi-acizilor sintetizaţi a fost determinată prin spectroscopie IR şi RMN.

În tabelul 1 sînt prezentate principalele absorbţii în IR ale acizilor sintetizaţi, iar în tabelul 2 sînt redate deplasările chimice şi constantele de cuplaj din spectrele RMN ale aceloraşi compuşi.

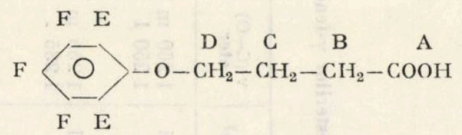
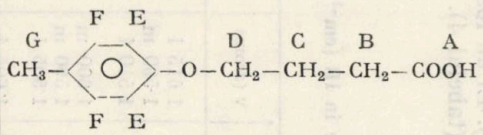
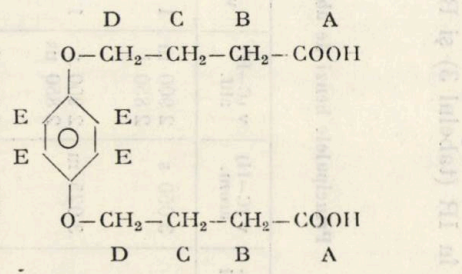
Tabelul 1

Principalele absorbţii în IR (cm^{-1}) ale acizilor γ- fenoxi-n-butirici sintetizaţi

Nr. crt.	Acidul	$\nu_{(COOH)}$	$\nu_{(C-H)}$	$\nu_{(C=O)}$	$\nu_{(arom.)}$	δ_{CH_3}	$\nu_{(C-O)}$ eter	$\delta_{(C-H)}$ arom.
1	I	2 900 il (suprapus Cu C—H)	2 900 um 2 850 il	1 690 i	1 590 ui 1 570 ui 1 495	1 380 i	1 230 i 1 080	800 m
2	II	3 000 um	2 900 i 2 850 m	1 690 i	1 610 m 1 580 m 1 510 i	1 380 i	1 205 i 1 080	800 i
3	III	3 000 um	2 920 i 2 850 m	1 690 i	1 510 i	1 380 i	1 210 i 1 110 m	820 i

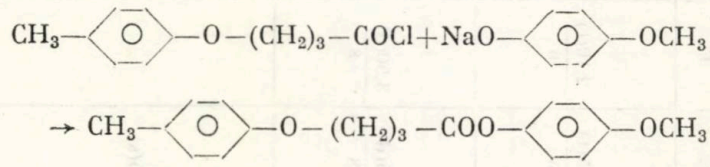
Tabelul 2

Deplasări chimice și constante de cuplaj în spectrele RMN ale acizilor γ-fenoxi-n-butirici

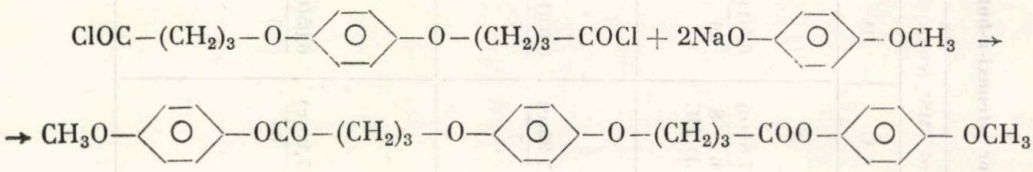
Nr.	Compusul	Solvent	(ppm) standard TMS* (cuplaj)/Contante de cuplaj J (Hz)						
			A	B	C	D	E	F	G
I		$CDCl_3$	−0,90(s)	7,40(t) / 8	7,85(c) / 6 8 CD BC	6,5(t) / 6	2,75(t) / 6	2,10(t) / 6	
II		$CDCl_3$	−0,25(s)	7,45(t) / 7	7,99(c) / 7	6,03(t) / 7	2,95(d) / 8	3,50(d) / 8	7,75(s)
III		$CDCl_3$+ DMSO	—	7,33(t) / 6	7,95(c) / 6	6,05(t) / 6	3,5(s)		

* S—singlet ; d—dublet ; t—triplet ; c—cvintet

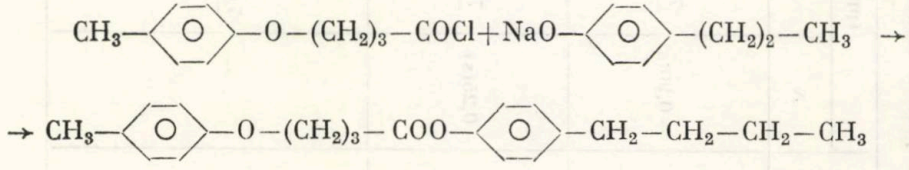
Acizii discutaţi au fost transformaţi în continuare în cloruri acide cu ajutorul clorurii de tionil [5], iar acestea în esteri, prin tratare cu fenoxizi, potrivit reacţiilor :



(IV) (4)



(V) (5)



(VI) (6)

S-au obţinut astfel γ-(p-metilfenoxi)-n-butiratul de p-metoxifenil (IV), γ-(fenilen-1,4-bis-dioxa)-n-butiratul de p-metoxifenil (V) şi γ-(p-metilfenoxi) -n-butiratul de p-n-butilfenil (VI). Ei au fost caracterizaţi prin analiză spectrală în IR (tabelul 3) şi RMN (tabelul 4).

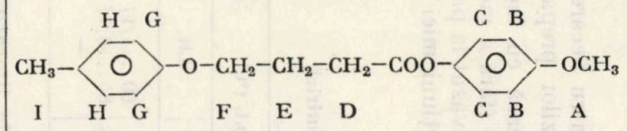
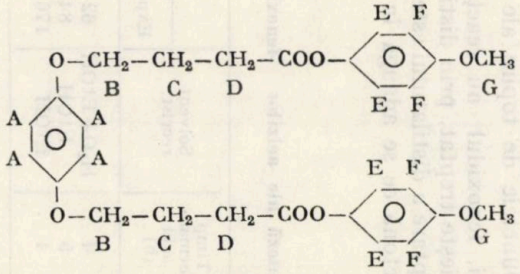
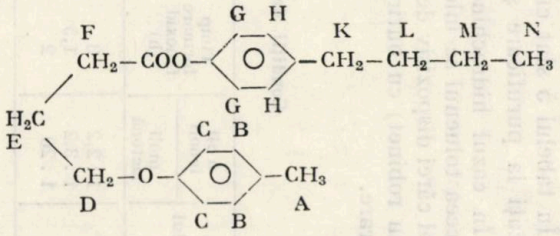
Tabelul 3

Principalele benzi de absorbţie în IR (cm^{-1}) ale esterilor γ-fenoxi-n-butirici

Compusul	ν (C—H) arom.	ν (C—H) alif.	ν (C=0)	ν (arom)	δ (CH_3)	ν (C—O) eter	ν (C—O) ester	δ (C—H) arom
IV	3 050 s	2 900 m 2 850 i	1 755 i	1 615 i 1 590 m 1 510 i	1 380 i	1 260 m 1 250 i	1 140 i	810 i 815 m
V	3 025 m	2 900 i 2 850 us	1 740 i	1 600 m 1 590 m 1 505 i	1 370 i	1 255 m 1 235 .	1 130 i	810 m 820 i
VI	3 000 u	2 900 il	1 740 i	1 605 i 1 570 s 1 505 i	1 365 m	1 260 m 1 240 m	1 130 m	805 i 820 ui

Tabelul 4

Deplasări chimice și cobnstante de cuplaj în spectrele RMN ale esterilor γ-fenoxi-n--butirici (în CCl_4)

Nr.	Compusul	(ppm) standard TMS (cuplaj)*/Constanta de cuplaj J (Hz)										
		A	B	C	D	E	F	G	H	K	L	M
IV		6,08s	3,00d / 4	3,15d / 4	7,55t / 8	7,50c / 8	6,97t / 8	3,25d / 5				
V		3,20s	6,00t / 6	7,83c / 6	7,25t / 6	3,00d / 4	3,18d / 4	6,22s				
VI		7,70s	3,08d / 8	2,90d / 8	5,93t / 6	7,78c / 6	7,23t / 6	2,75d / 6	3,23d / 6	7,38t / 8	8,50m	9,03t / 6

* s—singlet, d—dublet, t—triplet, c—cvintet

Studiul unor eventuale proprietăţi nematice s-a efectuat prin expunere la lumină plan polarizată într-un dispozitiv cu masă încălzitoare. Tot astfel s-au determinat şi temperaturile de topire ale acestor esteri : 67,7°...68,2° pentru (IV), 124°...125° pentru (V) şi respectiv 35,5°...36,5° pentru (VI). Deasupra fiecărui punct de topire, compuşii preparaţi trec în lichide izotrope. La subrăcire, esterii (IV) şi (V) manifestă fiecare un punct de tranziţie spre structuri anizotrope cu texturi similare unor stări nematice caracteristice unor cristale de subrăcire : pentru esterul (IV) : 30°—30,4 °C, pentru esterul (V) 106 °C. În cazul (VI) aceste proprietăţi dispar în totalitate.

Partea experimentală

Prepararea fenoxizilor alcalini şi a acizilor γ-fenoxibutirici. Într-un balon cu trei gîturi, prevăzut cu agitator, pîlnie de picurare şi dispozitiv de colectare a apei ce distilă azeotrop cu solventul, se introduc 200 ml toluen. Peste acesta se adaugă, sub agitare intensă, fenolul. După dizolvarea lui se introduce cantitatea echimoleculară de NaOH sub formă de soluţie apoasă de concentraţie 35—40%. Se încălzeşte la reflux pînă cînd nu se mai separă apă prin distilare azeotropă cu toluen (între 2 şi 4 ore). Încă de la atingerea temperaturii de reflux începe să se separe fenoxidul insolubil, de culoare albă la început şi uşor cenuşie la sfîrşitul reacţiei. Peste suspensia de fenoxid se picură cu precauţie un exces de γ -butirolactonă şi se continuă refluxarea cca cinci ore. După răcire, se adaugă cca 200 ml apă şi se trece totul într-o pîlnie de separare. Stratul inferior, care constă din soluţia apoasă a sării de sodiu a fenoxiacidului şi cea mai mare parte din lactona nereacţionată, se separă şi se acidulează cu HCl concentrat.

Acidul fenoxibutiric respectiv, separat ca precipitat, se filtrează şi se usucă.

În tabelul 5 sînt cuprinse condiţiile de lucru pentru fiecare caz, solvenţii utilizaţi la purificare şi punctele de topire ale acizilor preparaţi.

În cazul hidrochinonei, fenoxidul nu reacţionează cu lactona la 110°, de aceea toluenul se înlocuieşte treptat, prin distilare (fără a modifica instalaţia, al cărei dispozitiv de captare a distilatului este prevăzut la partea inferioară cu un robinet) cu butirolactonă ce se adaugă în porţiuni mici prin pîlnia de picurare.

Tabelul 5

Condiţii de sinteză ale acizilor -fenoxi-n-butirici

Acidul	n oli fenoli / moli lactonă	Timp formare fenoxid (h)	Timp formare acid (h)	Solvent recrist.	p.t. (°C)		Randament %	
					Experim.	Lit.	Experim.	Lit.
I	1 : 2,2	3	4	H_2O+EtOH	62...3	60...1/1/	61	63/1/
II	1 : 3,2	1,5	5	EtOH	84...5	85...6/1/	64	64/1/
III	1 : 20	2	4	EtOH	176...8	—	37	—

Clorurile acide ale (II) şi (III) nu sînt descrise în literatură. Ele au fost obţinute prin reacţia clasică a acizilor cu clorură de tionil [5] lucrînd însă în solvent anhidru : toluen în cazul (II) şi benzen în cazul (III). În primul caz

reacția s-a terminat în cca 4 ore, în al doilea în cca 6 ore. Raportul molar acid : clorură de tionil a fost de 1 : 1,3 pentru (II) (randament 80%) și de 1 : 20 pentru (III).

Clorura de γ-(p-metilfenoxi)-n-butiril este un lichid incolor, cu miros înțepător, neplăcut și cu p.f. 132°...33 °C/3 mmHg.

Produsul a fost caracterizat prin spectru IR și RMN, care îi confirmă identitatea.

Clorura de γ -(fenilen-1,4-bis-dioxa)-n-butiril este o substanță solidă, slab gălbuie. Ea a fost utilizată în continuare fără o purificare prealabilă. Structura ei a fost dedusă indirect, din cea a esterului în care s-a transformat.

Esterii γ -fenoxibutirici, care reprezintă de fapt scopul acestor cercetări, au fost obținuți din clorurile acide și fenoxizii alcalini corespunzători, după cum urmează.

γ-(p-Metilfenoxi)-n-butiratul de p-metoxifenil (IV)

Se prepară la început sarea de sodiu a p-metoxifenolului după tehnica descrisă mai sus, dar folosind benzenul în locul toluenului. Peste fenoxidul aflat în suspensie se picură cu multă atenție cantitatea echimoleculară de clorură acidă. După adăugarea întregii cantități de clorură de acil se mai refluxează trei ore, după care se răcește, se spală într-o pîlnie de separare cu apă, și se separă stratul organic. Se usucă pe sulfat de sodiu anhidru și se distilă benzenul la presiune scăzută, (pentru a evita menținerea îndelungată a esterului în topitură). Masa cristalină rămasă se recristalizează din etanol anhidru. Randamentul este de 64%. Produsul cristalin, incolor, topește la 67,7°...68,2 °C.

Analizînd în lumină plană polarizată comportarea la subrăcire a acestui ester se confirmă ipoteza unei anizotropii a fenomenelor electromagnetice în stare topită. La temperatura de 30,4 °C se evidențiază o tranziție de fază caracteristică cristalelor lichide.

γ-(p-Fenilen-1,4,-bis-dioxa)-n-butiratul de p-metoxifenil (V)

S-a lucrat după indicațiile de mai sus, cu deosebire că și clorura acidă s-a adăugat sub formă de soluție benzenică, iar refluxarea a durat patru ore. Produsul separat în același mod, s-a purificat prin recristalizare din etanol absolut. Randamentul a fost de 50% din teorie, iar p.t. 125 °C. Și în acest caz s-a evidențiat o tranziție de fază la subrăcire și anume la temperatura de 106 °C.

γ-(p-Metilfenoxi)-n-butiratul de p-n-butilfenil (VI)

se obține după aceeași procedură, lucrîndu-se în toluen.

Separearea produsului necesită unele precauții, deoarece p—butilfenolul eventual nereacționat formează o soluție suprasaturată de ester. Pentru separare, după distilarea solventului se reia această soluție vîscoasă cu cît mai puțin etanol anhidru și se răcește la —20 °C, cînd are loc cristalizarea abundentă a esterului. Purificarea ulterioară se realizează fără dificultăți, prin recristalizare din etanol absolut. Produsul se prezintă sub formă de cristale aciculare, cu p.t. 35,5°...36,5 °C. Nu prezintă tranziții de fază la subrăcire.

Concluzii

Cercetările intreprinse au permis elaborarea unei metode de sinteză a acizilor γ—fenoxi—n—butirici, mai simplă ca procedură, mai eficientă din punct de vedere al purității produselor obținute și cu randamente comparabile față de puținele metode descrise în literatură în acest scop [1—4]. Dintre cei trei acizi preparați, unul, anume (III), nu este descris în literatură. Esteri aromatici (IV), (V) și (VI) sînt de asemenea substanțe noi, iar comportarea lor confirmă ipoteza că aceste structuri prezintă, cel puțin în unele cazuri, proprietăți de cristale lichide.

BIBLIOGRAFIE

1. * * * „Methoden der Organische Chemie. Sauerstoff Verbindungen" (Houben-Wevl), Georg Tieme Verlag, Stuttgart, 1963, vol. VI/2, p. 804.
2. H. Haussman, R. Bäumler și G. Gräfinger, Brevet german, 741687 (1939); C, *1941*, 907.
3. D. Lamparskv, R. Böhm și K. Richter, Brevet german, 1042600 (1957); C, *1959*, 13640.
4. I. Bădilescu, *Rev. de Chimie*,, 8, 26(1969).
5. * * * Collective Volume. Organic Syntheses, J. Wiley and Sons. London, Sydney, 1973, vol. I. p. 147.

LIQUID CRYSTALS WITH ESTERS STRUCTURE. II. THE SYNTHESIS OF SOME γ—PHENOXY—N—BUTIRIC ACIDS AND THEIR AROMATIC ESTERS

SUMMARY

Synthesis and structures of some new —phenoxy—n—butiric acids and their aromatic esters: $p-R-C_6H_4-O-(CH_2)_3COO-C_6H_4-p-R$ (A) and $p-R-C_6H_4-OCO-(CH_2)_3-O-C_6H_4-O-(CH_2)_3-COO-C_6H_4-p-R$, where $R=CH_3$, OCH_3 and $R'=CH_3$, C_4H_9, OCH_3, are studied. Some of these esters have liquid crystals properties.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26(40) Fascicola 1 —1981

NEW PYRAZOLONE, COMPLEX COMPOUNDS

II. HOMOBINUCLEAR COMPLEX COMPOUNDS OF SOME FIRST ROW TRANZITION ELEMENTS WITH N, N'BIS (ANTIPYRYL-METHYL)-PIPERAZINE

BY

OTILIA COSTIŞOR, ANA MAURER AND SEPTIMIA POLICEC

The first publication of this series [1] deals with the synthesis of new pyrazolone ligands like N, N'—bis—(antipyryl)—piperazine (I) and N, N'—bis—(antipyrylmethyl) piperazine (II) where antipyrine = 1 — phenyl — 2,3 — dimethylpyrazolone. By determination of the electronic charge density on atom it has been established that each ligand posses two donor groups, formed by one ketonic oxygen and one nitrogen from the piperazine ring, and that ligand (II) has higher coordination capacity than ligand (I). This affirmation has also been supported by steric considerations, the spatial models of both ligands showing a steric crowd for ligand (I). Additionally the models permit to notice that the two pair of donor groups of ligand (I) and (II) lie in different planes, each ligand being able to coordinate to two different metal ions by forming bridged binuclear coordination compounds.

In order to verify the forecast advanced on ground of calculation and steric models, we have undertaken some studies on complex formation by some first row tranzition elements with the synthetized ligands. This paper examines the coordination compounds with N, N'—bis—(antipyrylmethyl)—piperazine, whereas the results on complex formation with N, N'—bis—(antipyryl) piperazine will be reported in a subsequent paper.

Experimental Section

Preparation of complexes

M_2LCl_n, where M=Co, Cu, Mn, Zn and Fe, L=N, N'—bis—(antipyrylmethyl)—piperazine. To a solution of 2 mmole of the suitable metal chloride in 10 ml of absolute ethanol was added the solution of 1 mmole bis—(antipyrylmethyl)—piperazine in 20 ml absolute ethanol and the reaction mixture was stirred at 35° for 15—20 minutes. The precipitate formed was filtered off, washed with ethanol and ether and finally dried at 40—50 °C.

$[LM(NCS)_4]K_2$ where M=Mn, Ni

To the solution of 1 mmole of bis—(antipyrylmethyl)—piperazine in 20 ml ethanol, has been added under stirring 1 mmole of $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (resp.

$MnCl_2$). The solution is allowed to stay for 24 hours at 5 °C ; after this is added under stirring 0,75 ml of one aqueous solution of 50% KNCS. The formed precipitate is filtered off after two hours, washed with ethanol and ether and dried at 50 °C.

Elemental Analysis

The metal ions Co, Cu, Mn, Zn, Fe, and Ni have been determined by titration with EDTA [2], the chloride and thiocyanate ion by potentiometric titration and K by atomic absorbtion spectroscopy. The analytical data of the compounds are summarized in table 1.

Table 1

Characterization Data for the Synthetized Complexes

Complex compound	Elemental analysis								Start of decomp °C	Colour
	% M		% Cl (NCS)		% N		% K			
	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found		
Co_2LCl_4	15,80	15,38	19,01	18,84	11,26	10,95	—	—	320	blue
Cu_2LCl_4	16,90	16,87	18,78	18,65	11,01	10,86	—	—	136	blue
$Mn_2LCl_4 \cdot 4H_2O$	13,56	13,55	17,53	17,23	10,37	10,23	—	—	205	colourless
Zn_2LCl_4	17,20	16,98	18,71	18,92	11,07	10,75	—	—	210	colourless
$Fe_2LCl_6 \cdot 2H_2O$	13,24	13,55	25,16	25,09	9,92	9,45	—	—	202	red
$NiL(NCS)_4K_2$	4,38	4,20	17,33	16,93	6,27	6,10	5,81	5,30	205	green
$MnL(NCS)_4K_2$	6,47	6,43	27,40	27,80	6,29	6,09	9,22	9,00	200	colourless

Physical Measurements

Infrared spectral measurements were recorded on an IR-75 Specord spectrophotometer in the 4 000—400 cm^{-1} region. The KBr technique was used. The frequencies for the ligand bands involved in complex formation and the new bands appearing as a result of complexation are shown in table 2.

Table 2

IR Spectra Assignments of the Bands Involved in Complex Formation

Complex	$\nu_{C=O}$	ν_{C-O}	Pyraz. ring $\nu_{C=C}$	Phenyl ring (schelett)	$\nu_{C=C}/\nu_{C=N}$ combined with phenyl ring	ν_{C-N} (N pip.)
N, N'—bis—(antipyryl-methyl)—piperazine	1 660 s	—	1 637 m	1 580 m—w	—	1 125
Co_2LCl_4	—	1 020 w	—	—	1 590 m 1 550 s	1 100
Cu_2LCl_4	—	1 020 w	—	—	1 590 m—s 1 570 s 1 540 s	1 100
$Mn_2LCl_4 \cdot 4H_2O$*	—	1 025 w	—	—	1 605 s 1 560 s	1 110
Zn_2LCl_4	—	1 016 w	—	—	1 590 s—m 1 550 s	1 100
$Fe_2LCl_6 \cdot 2H_2O$*	—	1 020 w	—	—	1 590 m 1 550 s	1 090

* crystallisation water γ_{OH}= 3 380 cm^{-1}
s= sharp, *m*= medium, *w*= week

Ultraviolet and visible spectra were registred on ethanol or dimethylformamide solutions of the compounds and the reflexion spectra on a film of the solid complex using a Specord UV—Vis spectrometer. Results of measurements are given in table 3.

Table 3

Electronic Spectral Data

Complex	DMF solution λ nm ν cm^{-1}	ε	Ethanol solution λ nm ν cm^{-1}	ε	Reflexion spectra λ nm ν cm^{-1}
Co_2LX_4	609	409	610 l		606
	16 420		16 400		16 500
	690	621	671		650 sh
	14 400		14 900		15 384
	590 sh		500 l		575 sh
	16 950		20 000		17 391
Cu_2LX_4	440	1 023	385	1 014	—
	22 700		25 970		
	555 w		555 w		
	18 000		18 000		—
	625		625		
	16 000		18 000		—

sh= shoulder, *l*= large band, *w*= weak

Magnetic susceptibility measurements were done by the Gouy technique using $Hg[Co(NCS)_4]$ as calibrant ; the results are given in table 4.

Table 4

Magnetic Moments of the Synthetized Complexes

Complex compound	$\mu_{exp.}$	$\mu_{calc.}$
Co_2LCl_4	4,61	4,75
Cu_2LCl_4	1,95	

Results and Discussions

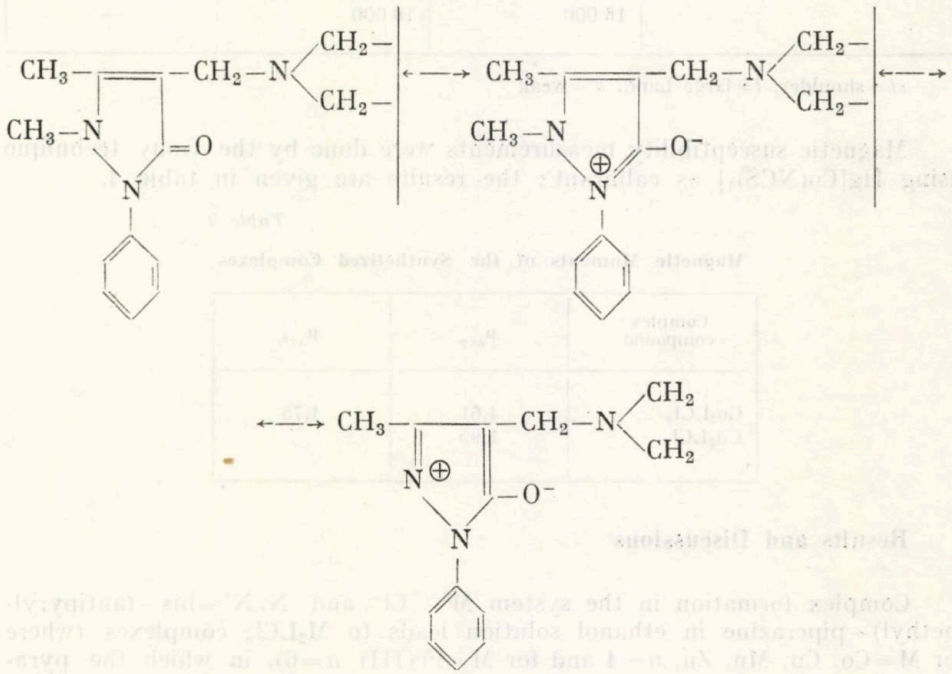
Complex formation in the system M^{2+}, Cl^- and N, N′—bis—(antipyrylmethyl)—piperazine in ethanol solution leads to M_2LCl_n complexes (where for M=Co, Cu, Mn, Zn, n=4 and for M=Fe(III), n=6), in which the pyrazolone ligand forms a bridge between two metal ions. Complex compounds with a different metal ligand ratio than 2 : 1 have not been obtained when experimental conditions, like metal-ligand ratio and temperature have been changed. The dinuclear complexes are insoluble in water, ketons and nitro derivatives, sparingly soluble in ethyle and methyle alcohol and soluble in dimethylformamide. Instead of having a melting point, the compounds decompose above 200 °C ; the copper complex starts decomposition at lower temperatures. The thermal decomposition of the compounds was studied in an other paper [3].

The Ni^{2+} ion does not form dinuclear complexes.

If using instead of Cl^-, the anionic ligand NCS^-, there were obtained only mononuclear coordination compounds of the $[ML(NCS)_4]K_2$ type, where M=Ni, Mn, etc. In this compounds the pyrazolone ligand coordinates to one metal ion only. The failure to obtain dinuclear complexes indicates that there must be some hindrance (the bulky volume of the thiocyanate anion and/or its bigger coordination tendency) which prevents their formation. These compounds have not been studied from the structural point of view because the purpose of our works has in view bridged complexes.

Informations concerning the donor atoms of the dinuclear complexes are supplied by the infrared spectra (table 2). Coordination through the oxygen atom is particularly suggested by the absence of a sharp carbonyl band at 1 660 cm^{-1} in the spectrum of the free ligand and the appearence of an intense group of bands in the 1 605—1 545 cm^{-1} region as a result of combining vibration caracteristic of the pyrazolonium ion formed after complexation, with those of the phenyl group (located at 1 580 cm^{-1} in the free ligand and being of medium intensity).

The formation of the pyrazolonium ion is in good agreement with the possibility of the ligand to act in the tautomeric forms :



reported in the literature for antipyrine [4]. The participation of the nitrogen atoms from the piperazine ring results by the shift of the ν_{C-N} frequencies to smaller wawe numbers. The small shifting may indicate a somewhat weaker metal-nitrogen band and is in good agreement with the electron density on the atoms, which is smaller for the piperazine-nitrogen atom, than for the oxygen of the carbonyl group [1]. The obtained data are in good agreement with published data [5] and with those reported for the Co, Ni and Zn complexes with 4—aminoantypyrine [6].

In order to gain a better understanding concerning the nature of the coordination bond, we analysed the ultraviolet spectra ot the M_2LCl_4—complexes in comparison with that of the free ligand. The spectra of the complexes exhibit the absorption bands of the ligand molecule at $\lambda_1=273$ nm and $\lambda_2=245$ nm but with much higher intensities, $\varepsilon_L=16\,600$ and $14\,200$, whereas $\varepsilon_{complex}=44\,500$. This absorption increase can be ascribed to a charge transfer mecanism M→L.

By comparing the visible spectra of the Co_2LX_4 complex (table 3) with that of the representative tetrahedral species $[CoCl_4]^{2-}$, we may assume that in the considered compound the cobalt (II) ion exists also in a tetrahedral arrangement and that the absorbtion band at 16 500 cm^{-1} appears as a results of the $(\nu_3)\,{}^4A_2\rightarrow{}^4T_1\,(P)$ tranzition. The factor responding for its fine structure is the spin-orbital coupling leading to the splitting of the ${}^4T_1\,(P)$ term. The low intensity absorbtion maxima from the 20—21 000 cm^{-1} range have been attributed to the spin forbidden transition ${}^4A_2\rightarrow{}^2E$.

A characteristic for the d^7 configuration is the ν_3 transition. Its energy is given by the ecuation [8] :

$$\nu_3=1{,}5\Delta+7{,}5B+Q$$

where $Q=\frac{1}{2}\,[(0{,}6\Delta-15B)^2+0{,}64\Delta^2]^{1}/^{2}$

Taking for B the avarage value of 700 cm^{-1}, we obtain

$$\Delta=3\,113\ cm^{-1}$$

As for $[CoCl_4]^{2-}$, $\Delta=4\,780$ cm^{-1}, we may assume that N, N′-bis-(antipyrylmethyl) piperazine (L) has to be placed behind chlorine in the spectrochemical series.

There were no remarcable differences between the spectrum of Co_2LCl_4 in DMF solution and its reflexion spectrum, but the spectrum of the same compound in alcohol solution shows a large band at 500 nm. This absorbtion band may be attributed to the prezence of some octahedral species formed by coordination of two solvent moleculs at the two free coordination spots on the central cobalt atom.

The visible absorbtion spectrum of the Cu_2LCl_4 complex shows a large absorbtion band, at 22 700 cm^{-1} in DMF solution and at 25 970 cm^{-1} in ethanol solution. According to its shape and pozition it may be considered as a charge transfer band. There are also other two bands, with low rezolution, at 18 000 cm^{-1} (approx. 555 nm) and at 16 000 cm^{-1} (625 nm), which may indicate a tetrahedral surroundig for the Cu^{2+}—ion.

Considering the magnetic measurements from table 4, we may assume that the magnetic moment of the Co_2LCl_4 compound is characteristic for high spin d^7 tetrahedral configurations. The experimental value is in good agreement with the calculated one obtained by means of the ecuation :

$$\mu=\left(1-\frac{4\lambda}{\Delta}\right)\mu_s \qquad (9)$$

where : μ_s = spin only magnetic moment, which equals to 3,88 MB for 3 unpaired electrons

λ = spin-orbital coupling constant, which is equal to 178 for the Co^{2+} ion

Δ = the splitting parameter, previously determinated.

The magnetic moment of the complexe Cu_2LCl_4 indicates that there is one unpaired electron present. This fact may be correlated with the square-planar surrounding of the Cu^{2+} ion.

As it rezults, there is a good agreement between the data obtained by magnetic and spectral measurements.

Conclusions

By means of N, N'-bis-(antipyrylmethyl)-piperazine, there have been obtained the dinuclear complexes M_2LCl_n of some first row transition elements like Co, Cu, Mn, Zn and Fe, where the ligand forms a bridge between the two metal ions. The ligand can be placed after chlorine in the spectrochemical series, as it leads to a splitting parameter $\Delta = 3\,113$ cm^{-1} (calculated for the Co^{2+} complex). In the obtained complexes, the Co^{2+} ion exists in a tetrahedral and the Cu^{2+} ion in a square planar surrounding.

Aknowledgment : the authors whish to thank Conf. Dr. ing. Radu Bacaloglu for discussions concerning the i.r. spectra of the complexes.

REFERENCES

1. S. Policec, A. Maurer, I. Havlik, O. Costişor and C. Csunderlik, this journal, *25* (*39*), 1980, pag. 57.
2. F. J. Welcher, „The Analytical Uses of Ethylendiamine Tetraacetic Acid", D. van Notstrand Comp. Inc., 1958, pag. 150, 220, 227, 236, 242, 280.
3. O. Costişor, S. Policec, Comunication presented at „A II-a Sesiune Tehnico-Ştiinţifică a IAMN", sept. 1980.
4. M. H. Palmer, Chem. and Ind., *1963*, 589.
5. K. Nakamoto, „Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", J. Willey, New York London, 1963.
6. J. Dick, R. Bacaloglu, A. Maurer, Rev. Roum. Chim., *12*, 617 (1967).
7. F. A. Cotton, G. Wilkinson, „Advances in Inorganic Chemistry", Interscience Publ., 1966.
8. A. B. Lever, „Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1968.
9. B. N. Figgis, „Introduction to Ligand Fields", Interscience Publ., 1967.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

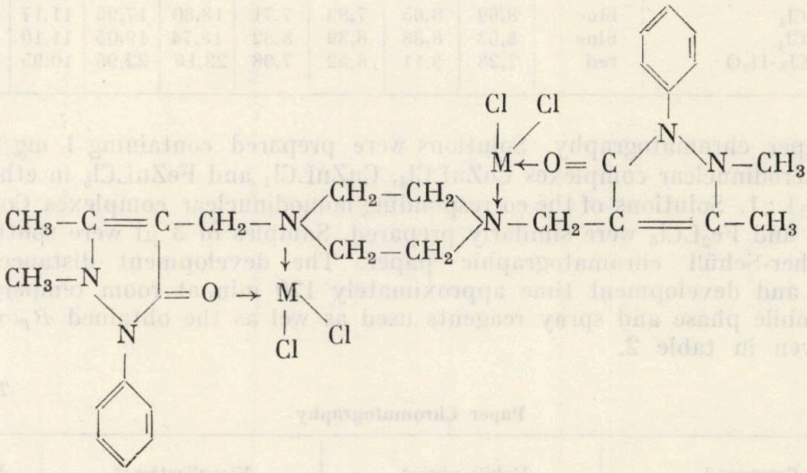
Tom 26 (40) Fascicola 1 —1981

NEW PYRAZOLONE COMPLEX COMPOUNDS III. HETERODINUCLEAR COMPLEX COMPOUNDS WITH N, N'-BIS-(ANTIPYRYLMETHYL)-PIPERAZINE

BY

OTILIA COSTIŞOR, ANA MAURER, ANCA TOMESCU AND SEPTIMIA POLICEC

The previous paper of this series [1] deals with homodinuclear coordination compounds of some first row transition elements with N, N'-bis-(antipyrylmethyl) piperazine (L) [2], of the type :



(where : M=Co, Cu, Mn, Zn) and with Fe_2LCl_6.

In this paper we report the synthesis and some properties of the heterodinuclear complexes of Cu(II)—Zn(II), Co(II)—Zn(II) and Fe(III)—Zn(II) with the same ligand (L).

Experimental Section

Synthesis of the complexes $MZnLCl_6$, where M=Co(II), Cu(II), n=4 and M=Fe(III) n=5.

1 mmole of each metal chloride ($ZnCl_2$ and $CoCl_2$, $CuCl_2$ or $FeCl_3$ respectively), has been dissolved in 10 ml of ethanol. To this obtained solution 1 mmole of N, N'—bis - (antipyrylmethyl)—piperazine in 20 ml of ethanol has been added under stirring, at 30 °C. The reaction mixture was stirred at this tempe-

rature for 15—20 minutes. The precipitate formed was filtered off, washed will ethanol and then with ether and finally dried at 40—50 °C.

The compounds are like the corresponding homodinuclear complexes insoluble in water, acetone and nitroderivatives, sparingly soluble in methanol and ethanol and soluble in DMF. They have no melting point. Their thermal decomposition starts around 200 °C. The kinetic of thermal de composition is treated in [3].

Elemental Analyses

The metal ions Co, Cu, Mn, Zn and Fe have been determined by titration with EDTA [3], and Cl by potentiometric titration. The analytical data of the complexes and some of their physical properties are colected in table 1.

Table 1

Analytical data of the heterodinuclear complex compounds with N, N'-bis (antipyrylmethyl) piperazine

Complex compound	Colour	Elemental analyses							
		% Zn		% M		% Cl		% N	
		calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found	calcd.	found
$CoZnLCl_4$	blue	8,69	8,65	7,83	7,71	18,80	17,95	11,17	11,20
$CuZnLCl_4$	blue	8,63	8,38	8,39	8,32	18,74	19,05	11,10	10,53
$FeZnLCl_5 \cdot H_2O$	red	7,28	8,11	8,52	7,98	23,15	22,95	10,95	10,28

Paper chromatography. Solutions were prepared containing 1 mg/ml of the heterodinuclear complexes $CoZnLCl_4$, $CuZnLCl_4$ and $FeZnLCl_5$ in ethanol : water=1 : 1. Solutions of the corresponding homodinuclear complexes Co_2LCl_4, $ZnLCl_4$ and Fe_2LCl_6 were similarly prepared. Samples of 3 μl were spottet on Schleicher-Schüll chromatographic paper. The development distance was 10 cm and development time approximately 120 min. at room temperature. The mobile phase and spray reagents used as wel as the obtained R_F values are given in table 2.

Table 2

Paper Chromatography

Compound	Mobile phase*	Vizualization**	Rf.
Co_2LCl_4	Ethanol + ammonium acetate (1 : 0,25)	HCl (vapour), NH_3 (vapour), rubeanic acid	0,44
Cu_2LCl_4	Ethanol + ammonium acetate (1 : 0,4)	HCl (vapour), rubeanic acid	0,33
$Fe_2LCl_4 \cdot 2H_2O$	Ethanol + ammonium acetate (1 : 0,4)	HCl (vapour), NH_4SCN (0,1 n)	0,39
$CoZnLCl_4$	Ethanol + ammonium acetate (1 : 0,25)	HCl (vapour), NH_3 (vapour), rubeanic acid	0,10
$CuZnLCl_4$	Ethanol + ammonium acetate (1 : 0,4)	HCl (vapour), rubeanic acid	0,18
$FeZnLCl_5 \cdot H_2O$	Ethanol + ammonium acetate (1 : 0,4)	HCl (vapour), NH_4SCN (0,1 n)	

* Aqueous solution of 2,5% ammonium acetate
** Solution of 0,5% rubeanic acid in ethanol.

Infrared spectral measurements were recorded on an IR-75 SPECORD spectrophotometer Carl Zeiss Jena in the 4 000—400 cm^{-1} region. The KBr technique was used. In fig. 1 and 2 are given the absorption spectra of the free ligand and of the $CoZnLCl_4$ complex.

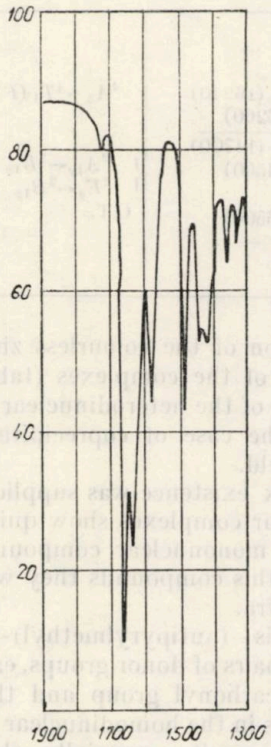


Fig. 1.

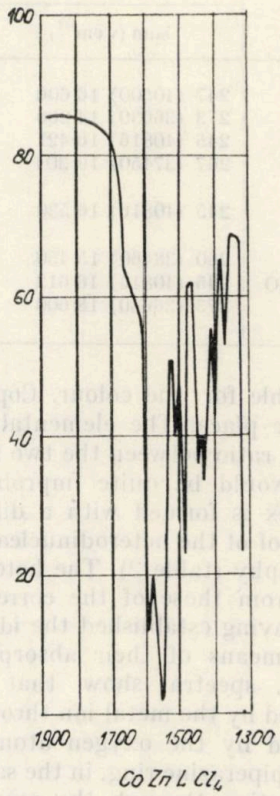


Fig. 2.

Ultraviolet spectra were registered on DMF solutions of the compounds and the reflexion spectra in the visible region on film of solid complex, by means of a Specord UV—VIS spectrophotometer Carl Zeiss Jena. Rezults of measurements are given in table 3.

Results and discussions

The synthesis of the heterodinuclear compounds $MZnLCl_n$ was based on the observation made during the syntheses of the corresponding homodinuclear complexes M_2LCl_4, that the speed of complex precipitation is almost identical for M=Co(II), Cu(II), Zn(II) and Fe(III). Complex precipitation starts approximately 10 min. after the metal—ligand contact. Besides we may consider that the metal ions involved have almost the same coordination tendency, as they possess, in agreement with Pearson's classification, borderline acid properties (only Fe^{3+} has a more pronounced hard acid character). During the complexation reaction the formation of a homogeneous precipitate was observed having almost the same colour as the homodinuclear complex of the metal

Table 3

UV and visible spectra of the heterodinuclear complex complex compounds

Complex compound	UV	Visible (reflexion spectra)	
	λnm (ν cm^{-1}) ε	λnm (ν cm^{-1})	Attributions
L	247 (40500) 16 600 273 (36630) 14 200	—	—
$CoZnLCl_4$	245 (40816) 16 421 267 (37450) 19 304	590 sh (16940) 610 (16200) 670 sh (14700)	$^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ (ν_3)
$CuZnLCl_4$	245 (40816) 16 580	680 (14500)	$^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ $^2E_g \leftarrow {}^2B_{1g}$
	260 (38460) 15 450	378 (26500)	C.T.
$FeZnLCl_5 \cdot H_2O$	245 (40814) 16 612 273 (36630) 18 600	—	—

ion responsible for the colour. Coprecipitation of the colourless zinc complex did not take place. The elemental analyses of the complexes (table 1) exhibits the 1 : 1 ratio between the two metal ions of the heterodinuclear complexes. This ratio would be quite improbable in the case of coprecipitation, when each complex is formed with a different yield.

The proof of the heterodinuclear complex existence was supplied by paper chromatography (table 2). The heterodinuclear complexes show quite different R_f values from those of the corresponding mononuclear compounds.

After having established the identity of this compounds they were characterized by means of their absorption spectra.

The i.r. spectra show that N, N′—bis—(antipyrylmethyl)—piperazine is coordinated by the metal ion through both pairs of donor groups, each of them being formed by the oxygen atom of the carbonyl group and the nitrogen atom of the piperazine ring, in the same way as in the homodinuclear compounds [1]. Coordination through the oxygen atom results especially clear by the disappearance of the sharp carbonyl band at 1 660 cm^{-1} of the free ligand spectrum (fig. 1) and by the appearence of an intense group of bands in the 1 605—1 545 cm^{-1} region (Fig. 3) as a rezult of characteristic vibrations combination of the pyrazolonium ion formed after complexation with those of the phenyl group, which in the free ligand were of medium intensity at 1 580 cm^{-1}.

The u.v. absorption spectra of the complexes show the characteristic bands of the free ligand but at higher intensities ; their pozition and attribution are given in table 3.

Comparing the visible spectrum of $CoZnLCl_4$ with that of the reprezentative tetrahedral species $CoCl_4$ [6], we may assume that the Co^{2+} ion of our compound stands in a tetrahedral surrounding and that the band at 16 200 cm^{-1} appeares as a rezult of the $(\nu_3)^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ tranzition, which is characteristic for the d^7 configuration with tetrahedral surrounding. Its fine structure appears as a rezult of spin-orbital coupling which causes the splitting of the $^4T_1(F)$ term.

The energy of this tranzition allows the calculation of the spliting parameter Δ by means of the ecuations [7] :

$$\nu_3 = 1{,}5\Delta + 7{,}5B + Q \quad \text{and} \quad Q = \left[\frac{1}{2}(0{,}6 - 15B)^2 + 0{,}64\Delta^2\right]^{1/2}$$

For $B \approx 700$ cm^{-1} we obtained $\Delta = 3\,098$ cm^{-1}. As the values of the splitting parameters for the complexes $CoZnLCl_4$ ($\Delta = 3\,098$ cm^{-1}) and Co_2LCl_4 ($\Delta = 3\,113$ cm^{-1}) are almost the same, we may consider that there are no interactions between the two coordination spheres. This fact has already been observed by means of the spatial models.

Considering the $CuZnLCl_4$ compound we notice in the big wave lengths range, a large band, characteristic for the d—d tranzitions of the d^9 species with square-planar surrounding. The shape and the pozition of the second band indicates that it is a charge transfer band.

Coneluzions

Some heterobinuclear coordination compounds have been obtained of the $MZnLCl_n$ type where M=Cu, Co and Fe, and L=N, N′—bis—(antipyrylmethyl)—piperazine. Their identity has been prooved by paper chromatography. The pyrazolone ligand coordinates by one pair of donor groups to each metal ion. The splitting parameters Q calculated for both homo- and heterodinuclear Co(II) complexes, beeing of almost the same value, indicates that there are no interactions between the two coordination spheres.

LITERATURE

1. O. Costişor, A. Maurer, S. Policec, this journal, 26 (40), 1981, pag. 87.
2. S. Policec, A. Maurer, I. Havlik, O. Costişor, M. Mracec and C. Csunderlik, this journal, *25* (*39*), 1980, pag, 57.
3. F. J. Welcher, „The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetraacetic Acid", D. van Notstrand Comp. Inc. 1958, pag. 150, 227, 242, 280.
4. O. Costişor, S. Policec, Communication prezentet at a II-a Sesiune Tehnico-Ştiinţifică a IAMN, Bucureşti, sept. 1980.
5. R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., *85*, 3533 (1963).
6. F. A. Cotton, G. Wilkinson „Advances in Inorganic Chemistry", Interscience publishers, 1966.
7. A. B. Lever, „Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1968.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) Fascicola 1 —1981

AMIDES OF OXALIC ACID. IV. ELECTRONIC SPECTRA AND MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS

BY

R. NUŢIU, S. RADULY, ADELINA MUSTE AND Z. SIMON

Substituted exanilides are a class of substances with interesting practical applications and potential biological activities. The synthesis, ultraviolet, vibrational and NMR spectra of some new compounds in this series were reported previonsly [1, 2] as well as ω-HMO and Del Ré calculations for basic representants of this class and for some simple oxalic acid derivatives [3]. Here we report the main characteristics of electronic spectra for some substituted oxalanilides (tab. 1) in water or polar organic solvents. For several compounds both neutral, acidic (H_2SO_4 N/100) or basic (NaOH N/100) solvents were used. Experimental details are given in the „Experimental" paragraph of this paper and in the doctoral thesis of one of us (Adelina Muste) [4]. The nature of the observed transitions will also discussed and the position of the first absorbtion band (λ max)— correlated with result of ω-HMO calculations performed in Note III [3]. The spectra recorded in Landolt-Börnstein's Tabellen for oxalic acid (λ max 250 nm, ε max 65) and oxalic acid diethyl esther (λ max 225 nm, ε max 400) correspond to $n-\pi^*$—transitions as intensities. For oxanilic acid, the dianilide and the various substitution derivatives listed in Tab. 1, the rather high intensities of even the first band (ε max $\geqslant$ 3 000) are indicative for $\pi-\pi^*$—transitions and should thus correlate with the calculated $\varepsilon_{LE}-\varepsilon_{HO}$ differences.

Results of HMO calculations

The frontier orbitals and atomic orbital coefficients corresponding to the „ortho", „meta" and respectively „para" positions in the phenyl ring, according to the results of Note III [3] are :

Oxanilic acid ($C_6H_5NHCOCOOH$) :

$$\varepsilon_{LE}=\alpha-0{,}230\,\beta \quad \varnothing_{LE}=---+0{,}092\varphi_8+0{,}011\varphi_9-0{,}094\varphi_{10}+\ldots$$

$$\varepsilon_{HO}=\alpha+0{,}771\,\beta \quad \varnothing_{HO}=----0{,}339\varphi_8+0{,}186\varphi_9+0{,}483\varphi_{10}+\ldots$$

Oxalic acid dianilide, $C_6H_5NHCOCONHC_6H_5$:

$$\varepsilon_{LE}=\alpha-0{,}245\,\beta \quad \varnothing_{LE}=---0{,}091\varphi_8-0{,}011\varphi_9+0{,}094\varphi_{10}+---$$

$$\varepsilon_{HO}=\alpha+0{,}767\,\beta \quad \varnothing_{HO}=---0{,}244\varphi_8+0{,}132\varphi_9+0{,}345\varphi_{10}+-- \qquad (2)$$

$$\varepsilon_9=\alpha+0{,}774\,\beta \quad \varnothing_9=---0{,}236\varphi_8+0{,}131\varphi_9+0{,}338\varphi_{10}+---$$

The substituent effects will be considered by a perturbational, technique which gives the shifts $\Delta\varepsilon_{HO}$ and $\Delta\varepsilon_{LE}$ upon the energies of frontier arbitals [3]. These shifts are proportional to the second power of the atomic orbital coefficient at the position in the phenyl ring where the substitution takes place. These coefficients are low for the „meta" positions—the substituent effects, neglijable. An inspection of λ max values of TAB. 1. confirms this asertion. Substituents in „ortho" position may produce various steric repulsion or hydrogen bonding effects which obscure purely electronic efects. Calculations have been therefore performed only for para-substituted derivatives. The calculated shifts $\Delta\varepsilon_{HO}$, $\Delta\varepsilon_{LE}$ and the $\varepsilon_{LE}-\varepsilon_{HO}$ differences, in β-units are listed in tab. 2.

The calculated and experimental wave numbers for the first transition band are listed in Tab. 1 for some simple oxalic acid derivatives, oxanilic acid, dianilide and „para" substitution derivatives. The calculated wave numbers of Tab. 1 are obtained according to the formula

$$\tilde{\nu}\ (\text{calc}) = 18\,000 + 19\,250(\varepsilon_{LE}-\varepsilon_{HO}) \qquad (3)$$

The difference $\varepsilon_{LE}-\varepsilon_{HO}$ is given in β units with the usual value for „optical" correlations, $\beta = -2{,}39$ eV $= -19\,250$ cm^{-1}. The free term, 18 000 cm^{-1} was choosen so as to obtain agreement with the experimental ν_1 for oxanilic acid ethyl esther. The experimental ν_1—values correspond to the first $\pi-\pi^*$—band. For some nitro and dimethyl amino-substitution derivative there are some weak bands at longer wavelenghts, with $\varepsilon_{max} \leqslant 1\,000$, corresponding probably to $n-\pi^*$ transitions; such bands are not recorded in tab. 1.

As to the results, the $\tilde{\nu}$ (calc) values are higher or equal to the experimental $\tilde{\nu}_1$ figures which, according to their intensities should be $n-\pi^*$ transitions. The hipsochromic shift from oxalic acid (water solution) to its diester may be

Tab. 1

Experimental and calculated wave numbers for the first absorbtion band

Nr.	Molecule	Solvent	λ_1(nm)	lg ε_1	$\tilde{\nu}_1$ (cm^{-1})	$\tilde{\nu}$ (calc)
1	$(COOH)_2$	H_2O	250	1.81	40 000	43 400
2	$HOOC\ CONH_2$	—	—	—		43 000
3	$(CONH_2)_2$	—	—	—		42 900
4	$(COOC_2H_5)_2$	EtOH	225	2.60	43 500	43 400
5	$HOOC\cdot CONHC_6H_5$	EtOH	257	3.75	38 900	37 300
6	$C_2H_5OOC\cdot CONHC_6H_5$	EtOH	269	3.41	37 300	
7	$HOOC\cdot CONHC_6H_4OCH_3$—p	EtOH	285	4.19	35 100	35 500
8	$C_2H_5OOC\cdot CONHC_6H_5OCH_3$—p	EtOH	287	3.96	34 900	
9	$HOOC\cdot CONHC_6H_5$—NMe_2—p	EtOH	318	3.93	31 400	33 800
10	$C_2H_5OOC\cdot CONHC_6H_4$—$NMe_2$—p	EtOH	319	3.96	31 300	
11	$HOOC\cdot CONHC_6H_4$—NO_2—p	EtOH	321	3.99	31 100	
12	$C_2H_5OOC\cdot CONHC_6H_4$—$NO_2$—p	EtOH	318	4.15	31 400	36 200
13	$(CONHC_6H_5)_2$	dioxan	275	4.20	36 300	37 500
14	$C_6H_5NHCOCONHC_6H_4OCH_3$—p	dioxan	290	4.30	34 500	36 500
15	$C_6H_5NHCOCONHC_6H_4$—NMe_2—p	dioxan	320	3.98	31 200	35 500
16	$C_6H_5NHCOCONHC_6H_4$—NO_2—p	dioxan	322	4.33	31 000	36 800
	$CONHC_6H_4OCH_3$—p)$_2$	dioxan	290	4.30	34 500	35 600
18	$(CONHC_6H_4NMe_2$—p)$_2$	dioxan	325	4.40	30 700	33 400
19	$(CONHC_6H_4NO_2$—p)$_2$	dioxan	317	4.08	31 500	36 500
20	p—$CH_3OC_6H_4NHCOCONHC_6H_4NMe_2$—p	dioxan	315	4.21	31 700	37 500
21	p—$CH_3OC_6H_4NHCOCONHC_6H_4NO_2$—p	dioxan	318	4.33	31 400	37 000
22	p—O_2N—$C_6H_4NHCOCONHC_6H_4NMe_2$—p	dioxan	393	3.62	25 400	35 900

Tab. 2

Shifts in frontier orbitals by substitution (β units)

Molecule / Substituent	$\Delta\varepsilon_{HO}$	$\Delta\varepsilon_{LE}$	$\varepsilon_{LE}-\varepsilon_{HO}$
HOOC·CONHC$_6$H$_4$—R (R=H)	0	0	—1,001
R=p—CH$_3$O—	—0.093	—0.002	—0,910
R=p—Me$_2$N—	—0.185	—0.040	—0,820
R=p—O$_2$N—	+0.076	+0.018	—0,943
CO—NH—C$_6$H$_5$ |			
CO—NH—C$_6$H$_4$—R (R=H)	0	0	—1,012
R=p—CH$_3$O—	—0.050	—0.002	—0,964
R=p—Me$_2$N—	—0.108	—0.004	—0,908
R=p—O$_2$N—	+0.045	+0.020	—0,987
(—CO—NH—C$_6$H$_4$—R)$_2$			
R=p—CH$_3$O, p CH$_3$O	—0.100	—0.004	—0,916
R=p—Nme$_2$, p NMe$_2$	—0.216	—0.008	—0,804
R=p—NO$_2$, p NO$_2$	+0.090	+0.040	—0 962
R=p—CH$_3$O, p NMe$_2$	—0.158	—0.006	—0,860
R=p—CH$_3$O, p NO$_2$	—0.005	+0.005	—0,989
R=p—NMe$_2$, p NO$_2$	—0.063	+0.016	—0,933

explained by the high acidity (pK_1=1,23 for oxalic acid) : oxalic acid will exist in part as monoanionin solution — the energy of the n—orbital centered at an O—atom will be increased. For oxalanilides, the results in TAB 2. show an only moderate decrease of ε_{LE} with respect to oxalic acid, but a high decrease of ε_{HO} : an only weak batochromic effect for n—π^*— transition but a strong batochromic effect for $\pi-\pi^*$ transition. This explains why for oxalanilides, the first transition is of $\pi-\pi^*$— type, at least in most cases.

The batochromic effect of substitutions in oxanilic acid as calculated for H, OCH_3 and $N(CH_3)_2$ as substituents are in good agrement with the experimental one (tab. 4). The calculated batochromic effect is sensibly lower than the experimental for $-NO_2$ monosubstitution derivatives and for dianilide derivatives, probably because the effect of configuration interaction is not taken into account in our perturbational calculations. Monosubstitution by NO_2 introduces an empty orbital with energy almost equal to ($\varepsilon_{LE}\cong\alpha-0{,}2\,\beta$, $\varepsilon_{NO_2}\cong\alpha-0{,}3\,\beta$)—the excited configurations (HO)→(LE) and (HO)→(NO_2) will be almost equienergetic. For dianilides ε_9 is almost equal to ε_{HO}—the excited configurations (HO)→(LE) and (9)→(LE) are also almost equienergetic. Configuration interaction even if rather low (e.g. interaction symmetry forbiden but rendered possible by vibration) will produce a substantial split of equienergetic electronic configurations, enhancing the batochromic effect.

Influence of *p*H and solvent on electronic spectra

Electronic spectra of oxanilic acid derivatives depend sometimes rather strongly on *p*H and solvent, as seen also from Tab. 1 and Tab. 3. A fact not mentioned in Tab 1—these spectra depend also upon concentration, absorbtion maxima are concentration dependent. Oxanilic acid C$_6$H$_5$NHCOCOOH must be a rather strong acid as for oxalic acid pK_1=1,23 and it should be partly dissociated

in water solution. In alcoolic solutions, oxanilic acid derivatives are probably undissociated, but the monoanion is expected to appear upon adition of NaOH. In dimethylamino-substitution derivatives of oxanilic acid the amfiionic form is expected to be present also in neutral solution. We shall try here to explain the spectral shifts on hand of the shifts calculated for the different anionic and protonated forms.

Dissociation of the carboxylic group is considered to change the-OH group, corresponding to the atomic orbital $j=2$ of the $\pi-$ electronic system (see Fig. 1 of Note III) with an $-O^{\ominus}$ group. In the perturbational approximation used here [3], the shift of frontier orbital energies of $C_6H_5NHCOCOOH$ will be ;

$$\Delta\varepsilon_{LE}=C_{2LE}^2\delta\alpha_2+C_{1LE}C_{2LE}\delta\beta_{12}=-0{,}076\,\beta\ (c_2=-0{,}189,\ c_1=0{,}526) \qquad (4)$$

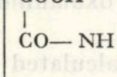
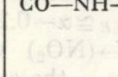
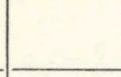
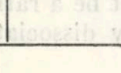
$$\Delta\varepsilon_{HO}=C_{2HO}^2\delta\alpha_2+C_{1HO}C_{2HO}\delta\beta_{12}=0{,}000\,\beta\ (c_2=-0{,}007,\ c_1=0{,}011)$$

Here $\delta\alpha_2=\alpha_0\theta-\alpha_{HO}=-\beta$, $\delta\beta_{12}=\beta_{C=O}-\beta_{C-O}=0{,}2\beta$

The energy of the highst occupied orbital, centered mostly on the anilinic residue, is practically unchanged by the $-COOH$ dissociation, that of the lowest empty, centered mostly on the oxalic acid rezidue — increased. The $-COOH\rightarrow-COO^{\theta}$ disscociation should thus produce an hipsochromic shift of $\Delta\varepsilon=-0{,}076\beta$ or $\Delta\tilde{\nu}=+1{,}460$ cm^{-1}. Similarly, the protonation of the

Tab. 3

Influence of *p*H upon electronic spectra

Nr.	Molecule	Solvent	λ_1 (nm)	lg ε	cm^{-1}	$\Delta\nu_1$ (calc)
1		H_2O	255	3.77	+400	0...+1 460
		$H_2O+H_2SO_4$ N/100	257	3,75		0
		$H_2O+NaOH$ N/100	255	3,48	+400	+1 460
		EtOH	257	3,75	0	0
		$EtOH+H_2SO_4$ N/100	267	3,83	—1500	0
		$EtOH+NaOH$ n/100	287	3,62	—4100	+1 460
2		H_2O	270	3,85	+1900	0...+1 460
		$H_2O+H_2SO_4$ N/100	274	3,84	+1400	0
		$H_2O+NaOH$ N/100	268	3,65	+2200	+1 460
		EtOH	285	4,19	0	0
		$EtOH+H_2SO_4$ n/100	285	4,65	0	0
		$EtOH+NaOH$ N/100	270	4,03	+1900	+1 460
3		H_2O	263	4,00	+5600	+5 160
		$H_2O+H_2SO_4$ N/100	257	4,00	+7500	+3 700
		$H_2O+NaOH$ N/100	287	3,66	+3400	+1 460
		EtOH	318	3,93	0	0
		$EtOH+H_2SO_4$ N/100	265	3,99	+6300	+3 700
		$EtOH+NaOH$ N/100	302	4,05	+1600	+1 460
4		H_2O	318	3,92	+300	0...+1 460
		$H_2O+H_2SO_4$ N/100	318	3,90	+300	0
		$H_2O+NaOH$ N/100	318	3,60	+300	+1 460
		EtOH	321	3,99	0	0
		$EtOH+H_2SO_4$ N/100	318	3,96	+300	0
		$EtOH+NaOH$ N/100	320	3,99	+100	+1 460

dimethylaminogroup which eliminates this group from the conjugated π—system produces an calculated hipsochromic shift $\Delta\tilde{\nu} = +3\,700$ cm^{-1}.

The wave lengts λ_1 corresponding to the first absorbtion maxima of oxanilic acid in solvents of different acidities are listed in Tab. 3 together with the corresponding experimental, $\Delta\tilde{\nu}_1$, and calculated $\Delta\tilde{\nu}_1$ (calc) shift in cm^{-1}. Oxanilic acid and its derivatives should be rather strong acids, partly dissociated in water solution but undissociated in ethanole, the $\Delta\tilde{\nu}_1$ (cm^{-1}) are thus given with respect to the value in ethanole. In H_2SO_4 n/100 water and especially in ethanole the acid should be undissocieted, in water and NaOH n/100 solutions (both water and ethanole) the anion ($RCOO^{\ominus}$) should predominate; the $\Delta\nu_1$ (calc) values in Tab. 3 are for the corresponding forms. For the dimethyl anilino derivative, $(CH_3)_2NC_6H_4NHCOCOOH$, in neutral water solutions the amfiionic form should predominate ($\Delta\tilde{\nu}_1$ (calc) $= 1\,460 + 3\,700 = 5\,160$ cm^{-1}), în H_2SO_4 n/100 solutions the protonic form, $(CH_3)_2NHC_6H_4NHCOOH$) ($\Delta\tilde{\nu}_1$ (calc) $= 3\,700$ cm^{-1}) in NaOH n/100 solutions the anionic form $(CH_3)_2NC_6H_4NHCOCOO^{\ominus}$ ($\Delta\tilde{\nu}_1$ (calc) $= 1\,460$ cm^{-1}).

The agrement between calculated and experimental shifts în Tab. 3 are acceptable for the metoxy and dimethyl amino derivatives (Nr. 2 and 3), especially if a general hipsochromic shift of about 1 000 cm^{-1} from ethanole to water is considered. The lack of sensitivity of λ_1 to acidity for the nitroderivative (Nr. 4) may indicate a very strong acid totaly dissociated in all media. The batocromic shift for oxanilic acid in ethanolic acidic and alcaline solutions are dificult to explain. A study of *pK*-values of these acids is represted for a correct interpretation of electronic absorbtion spectra.

Experimental, synthesis and characterisation

The synthesis of the oxanilic acids and ethyl esters are described in Notes I and II [1, 2]. The synthesis of symetrically disubstituted dioxanilides were realised by acylation of anilides with anhydrous oxalic acid or ethyloxalate in corresponding proportions, according to Castellaneta [5] and Pintti and Piccoli [6], by 1—4 hrs. refluxation of 0,2 moles aniline derivative with 0,1 moles anhydrous oxalic acid or diethyl oxalate.

The synthesis and caracterization of asymetrically disubstituted dioxanilides will describe in our next notes.

All products are abtained as cristalls, colourless or faint yellow, except bis N, N—dimetilaminophenil oxamide which is yellow.

Elementary nitrogen analysis was performed according to Parnas and Wagner. Results are listed in Tab. 4.

Thin layer chromatography was done on Kieselgel DF-5 from CAMAG, the spots were read at an UV-CAMAG-lamp (245 nm). Rf values are listed in Tab. 4, the roman numerals indicating the solvent mixtures listed in the legend of Tab. 4.

Melting points are also listed in Tab 4 and compared with literature data. The rather different values listed as melting points in literature may be due to different content of crystallisation water. Attempts to perform thermogravimetric measurements failed, because of the high tendency towards sublimation of these compounds.

Tab. 4

Caracterization and Rf values of the Simmetrically substituted dianilides

Nr.	Compound $(CONH-C_6H_4X)_2$	Yeld %	Melting point °C		Rf	Nitrogen %		Liter.
			this/paper	literat.		Calc.	Exper.	
1	X=H $C_{14}H_{12}O_2N_2$ M=240	85	253—254	254	0,85	11,66	11,90	(8—12]
2	X=o—OCH_3 $C_{16}H_{16}O_4N_2$ M=300	61	253—254 245—246	252—253	0,85	9,33	9,20	[12—15]
3	X=m—OCH_3	58	185,5—186	183	0,70	9,33	9,15	[16]
4	X=p—OCH_3	80	272,5	270—271 267—269 254	0,84	9,33	9,25	[5—7] [12] [17—18]
5	X=O—Cl $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl_2$ M=312	55,3	204	202—203	0,83	8,97		[12], [15]
6	X=m—Cl	60	301,5	295—295,5	0,84	8,97	8,70	[12]
7	X=p—Cl	55	288	288 297—298 295—295,5	0,78	8,97	8,90	[12], [15]
8	X=o—NO_2 $C_{14}H_{10}O_6N_4$ M=330	65	336,5—337	307 331		16,96	16,70	[12], [15]
9	X=m—NO_2	64	307—307,5	307 309—310	0,44	16,96	16,65	[9]
10	X=p—NO_2	62	360	360	0,68	16,96	16,68	[12], [15] [20]
11	X=p—$N(CH_3)_2$ $C_{18}H_{22}O_2N_4$ M=326	50	313—314	313—314	0,87	8,58	8,40	[12, [15]

Conclusions

The first absorbtion band of our compounds is a $\pi-\pi^*$—band in most cases. Sometimes there appear also shoulders corresponding to weak absorbtion at longer wavelenghts, responsible for the colour of some compounds—probably $n-\pi^*$—transitions. The perturbational HMO calculations generally explain the λ_{max}—shifts, produced by substitutions in the phenyl ring or by aparition of various ionic forms in different solvents, or by adition of H_2SO_4 or NaOH. Nevertheless configuration interaction must be considered to explain some larger batochromic shifts upon substitution. Studies on *pK* values for oxanilic acids and other disscociable groups are required to explain some shift produced by acidity changes.

The characterisation of the compounds in these four notes electronic structure, spectra, Rf—values can be used for further studies on structure-reactivity-biological activity relations for these compunds.

LITERATURE

1. Adelina Muste, R. Nuţiu and C. Csunderlik; *Analele Univ. Timişoara, Seria Fiz. Chim.* vol. XVII (2), 53 (1979).
2. Adelina Muste, C. Csunderlik and R. Nuţiu; *Analele Univ. Timişoara Secţia Fizică*, vol. XVIII (1), 47 (1980)

3. S. Raduly, M. Mracec, D. Ciubotariu, Adelina Muste and Z. Simon *Rev. Roumaine Chim.*; under consideration.
4. Adelina Muste, „Teză de doctorat" (Doctoral Thesis), in preparation.
5. E. Castellaneta, Gazz. Chim. Ital., *25* (*II*), 527 (1895).
6. A. Pintti and R. Piccoli, Gazz Chim. Ital., *28* (*I*), 284 (1898).
7. A. Pintti and R. Piccoli, Ber. dtsch. Chem. Ges., *31*, 331 (1898).
8. A. Laurent and C. Gerhardt, Ann. chim. et. Ptys, *24* (*3*), 166 (1847).
9. A. W. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. *142*, 122 (1867).
10. C. Gerhard, Liebigs Ann. Chem., *60*, 308 (1846).
11. A. G. Perkin, J. Chem. Soc., 61, 453 (1873).
12. H. R. Biland, M. Duennenberger and C. Luethy (CIBA—GEIGY A.G.), U S 3 906 033, 16 sept. 1965, through chem. Abstr., *84*, 4633 r (1976).
13. P. A. Petyumin and I. S. Berdinskii, Zhur. Obsc. Khim, 21, 1859 (1951) through (Chem Abstr., 46, 6638 h (1952).
14. L. Weiss, „Fehlings Neuem Hand Wörterbuch der chemie" (Braunschwig), 1886, vol. IV, p. 965.
15. E. Burdit, H. Kurt, R. Moesch, A. Schelli (Sandor Ltd) Ger. offen 1907. 403, 2 oct. 1969, through Chem. Abstr., 72, 12414 n (1970).
16. P. A. Petyumin and M. G. Panterova, J. Gen. chem. (U.R.S.S.), *21*, 1703 (1951) through Chem Abstr., *46*, 8070 h (1952).
17. Von V. Wirths, Arch. Pharm, *234*, 621 (1896).
18. J. Soc. Dyers and Colourists, *85*, 428 (1969), CIBA Ltd. Tr. 1.506.632, Swiss, 8 dec. 1965.
19. E Hjelt, „Yahresbericht über die fortsehritte der chemie", 1887, p. 1536.
20. A. Anselmino, Ber. dtsch. chem. Ges., *13*, 494 (1904).

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) Fascicola 1 —1981

SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG EINIGER N^1, N^1, N^2-TRISUBSTITUIERTER HARNSTOFFE

VON

A. CHICU, C. CSUNDERLIK UND R. BACALOGLU

Zwecks Herstellung einiger N^1, N^1, N^2—trisubstituierter Chloramidine der Kohlensäure wurden die entsprechenden N^1, N^1, N^2—trisubstituierten Harnstoffe

$$X-C_6H_4-NH-CO-N(R).C_6H_4Y$$

synthetisiert, wobei R ein Alkyl- oder Phenylradikal darstellt und X, Y folgende Substituenten sein können: H, CH_3O, CH_3, Cl, NO_2.

Sämtliche Synthesen wurden durch direkte Reaktion der Arylisocyanate mit den entsprechenden Aminen in n—Hexan oder wasserfreiem Äther durchgeführt.

Experimenteller Teil

Es wurden folgende Substanzen verwendet: unsubstituiertes oder substituiertes Phenylisocyanat und α—Naphthylisocyanat (Merck); Alkyl—Aryl—Amine, die durch am Ring substituierten Aniline durch Umsatz mit Toluolsulfochlorid, anschliessender Alkylierung mit Alkylbromiden in Gegenwart von Laugen und Hydrolyse hergestellt wurden[1,2] (für Verbindung 1, 2, 4—6, 15, 16, Tabelle 1) oder Handelsprodukte UdSSR (für Verbindung 11) und Riedel & Haen (für Verbindung 3, 7—10, 12—14, 17, 18); n—Hexan (Merck), auf metallischem Natrium anhydrifizierter Äther („Reactivul").

Die Harnstoffe wurden nach Literaturvorschriften[3-7], sowie nach einer der folgenden Methoden dargestellt:

A. 0,05 Mol Isocyanat werden in 20 ml n—Hexan oder wasserfreiem Äther aufgelöst. Dann wird unter Rühren und kräftigem Kühlen eine Lösung von 0,05 Mol Amin und 10 ml Lösungsmittel dazugetropft. Es bildet sich sofort ein Niederschlag des Harnstoffs, der filtriert und zweimal mit je 5 ml Lösungsmittel gewaschen und anschliessend im Wasserstrahlvakuum getrocknet wird.

B. 0,1 Mol Amin werden mit 0,1 Mol Isocyanat versetzt und in einem mit aufsteigendem Kühler und $CaCl_2$—Rohr versehenem Rundkolben 6 Stunden zum Sieden erhitzt; nach dem Abkühlen kristallisiert der Harnstoff aus. Dann wird 40 ml n-Hexan addiert und bis zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und auf dem Filter mit 5 ml n—Hexan gewaschen. Anschliessend wird er im Vakuum der Wasserstrahlpumpe getrocknet.

Tabelle 1

Synthetisierte trisubstituierte Harnstoffe X—C_6H_4—NH—CO—N(R)—C_6H_4—Y

Nr.	X	R	Y	Molekularformel	Methode	Ausbeute %	Sch. p. °C	Elementaranalyse (ber./best.)		
								C	H	N
1	H	CH_3	4—OCH_3	$C_{15}H_{16}N_2O_2$	B	65	20			
2	H	CH_3	4—CH_3	$C_{15}H_{16}N_2O$	A	92	115,5	74,99	6,66	11,66
							—	75,04	6,78	11,83
3	H	CH_3	H	$C_{14}H_{14}N_2O$	A	58	102			
							Lit[3]			
							104			
4	H	CH_3	4—Cl	$C_{14}H_{13}N_2OCl$	A	100	106—	64,46	4,98	10,74
							108			
							—	64,50	4,87	11,39
5	H	CH_3	3—Cl	$C_{14}H_{13}N_2OCl$	A	50	90—93	64,46	4,98	10,74
							—	63,96	4,86	10,75
6	H	CH_3	4—NO_2	$C_{14}H_{13}N_3O_3$	A	100	134—	63,36	4,90	15,84
							136			
							—	61,81	4,73	15,54
7	4—									
	—CH_3	CH_3	H	$C_{15}H_{16}N_2O$	A	93	121—			
							123	74,99	6,66	11,66
							—	74,46	6,57	11,78
8	3—									
	—CH_3	CH_3	H	$C_{15}H_{16}N_2O$	A	98	75—78	74,99	6,66	11,66
							—	74,43	6,55	11,68
9	4—Cl	CH_3	H	$C_{14}H_{13}N_2OCl$	A	95	110—			
							111			
							Lit[4]	117		
10	3—Cl	CH_3	H	$C_{14}H_{13}N_2OCl$	A	95	96—98	64,46	4,98	10,74
							—	64,10	4,82	10,80
11	H	C_6H_5	H	$C_{19}H_{16}N_2O$	B	82	136—			
							136,5			
							Lit[5]	136		
12	H	C_2H_5	H	$C_{15}H_{16}N_2O$	A	100	87—89			
							Lit[6]	91		
13	H	C_2H_5	C_2H_5	$C_{11}H_{16}N_2O$	A	100	85			
							Lit[3]	85		
14	H	$CH(CH_3)_2$	H	$C_{16}H_{18}N_2O$	A	90	91—92	75,55	7,08	11,01
							—	74,86	6,91	11,21
15	H	CH_3	2, 6$(CH_3)_2$	$C_{16}H_{18}N_2O$	A	100	84—85	75,55	7,08	11,01
							—	75,67	7,10	11,16
16	H	CH_3	2, 6$(C_2H_5)_2$	$C_{18}H_{22}N_2O$	A	75	58—59	76,29	7,77	9,88
							—	76,00	7,77	10,10
17	2—									
	—CH_3	CH_3	H	$C_{15}H_{16}N_2O$	A	90	107—			
							—110			
							Lit[7]	117		
18	$C_{10}H_7$	CH_3	H	$C_{18}H_{16}N_2O$	A	88	93—94	78,16	5,78	10,13
							—	78,52	5,73	10,73

Die synthetisierten Harnstoffe wurden durch Schmelzpunktvergleich mit den in der Literatur beschriebenen Werten indentifiziert (im Falle schon bekannter Verbindungen). Bei den in der Literatur noch nicht beschriebenen Harnstoffen (Tabelle 1) wurde die Struktur durch die Elementaranalyse, durch die UV-, IR- und NMR-Spektroskopie gesichert.

Die UV-Spektren wurden mit einem UNICAM Spektrometer SP 8000 mit 1 cm Küvetten, in wasserfreiem Dioxan bei Konzentrationen von $1-7 \cdot 10^{-5}$ Mol/l aufgenommen.

Die IR-Spektren wurden in KBr—Tabletten mit einem SPECORD—Spektrographen IR 71 (Carl Zeiss Jena) registriert.

Die NMR—Spektren wurden in $DCCl_3$—Lösung mit einem TESLA BS—487c—Spektrographen bei 80 MHz aufgenommen, wobei als interner Standard Tetramethylsilan verwendet wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Die UV—Spektren der synthetisierten trisubstituierten Harnstoffe sind durch drei Absorbtionsbanden B, E und C, die im Bereich von 200—300 nm erscheinen, gekennzeichnet. Auf Grund der spektralen Untersuchungen dieser Art Verbindungen können die Banden, wie folgt erklärt werden :

Das B—Band wird den verbotenen aromatischen Übergängen im Bereich von 250—370 nm[8–10] zugeordnet.

Tabelle 2

Die Lage des Absorbtionsmaximum λ_{max} und der Wert des molaren Extinktionskoeffizienten ε, in den elektronischen Spektren der synthetisierten Harnstoffe, X—C_6H_4—NH—CO—N(R)—C_6H_4—Y (1,5—5·10^{-5} Mol/l), in wasserfreiem Dioxan

Nr.	D	R	E	Band C		Band E		Band B	
				λ_{max} (nm)	ε·10^{-7} (cm^2/Mol)	λ_{max} (nm)	ε·10^{-7} (cm^2/Mol)	λ_{max} (nm)	ε·10^{-7} (cm^2/Mol)
1	H	CH_3	4—OCH_3	215 (Sch)	—	244	1,82		
2	H	CH_3	4—CH_3	215	0,91	240 (Sch)	—	—	—
						245	1,65		
3	H	CH_3	H	214	1,66	236	1,51	—	—
						243	1,51		
4	H	CH_3	4—Cl	215 (Sch)	—	237	1,45	—	—
						248 (Sch)	—		
5	H	CH_3	3—Cl	214	2,84	231	3,08	—	—
						250 (Sch)	—		
7	4—CH_3	CH_3	H	213	2,34	241	4,25	—	—
8	3—CH_3	CH_3	H	212	2,16	237 (Sch)	—	—	—
						247	2,49		
9	4—Cl	CH_3	H	213	1,19	249	2,56	—	—
10	3—Cl	CH_3	H	213	2,14	250	2,14	—	—
11	H	C_6H_5	H	—	—	255	1,46	—	—
12	H	C_2H_5	H	—	—	241	1,77	—	—
13	H	C_2H_5	C_2H_5	—	—	238	2,43	270 (Sch)	—
14	H	$CH(CH_3)_2$	H	—	—	236	2,02	272 (Sch)	—
						242 (Sch)	—		
15	H	CH_3	2,6(CH_3)$_2$	213	1,11	240	1,78	270 (Sch)	—
16	H	CH_3	2,6(C_2H_5)$_2$	215	1,21	239	1,86	—	—
17	2—CH_3	CH_3	H	213	1,07	236	1,31	—	—
18	$C_{10}H_7$	CH_3	H	—	—	221	4,15	290	0,64

Tabelle 3

Lage und Intensität der IR—Absorbtionsbanden für die trisubstituierten Harnstoffe $X—C_6H_4—NH—CO—N(R)—C_6H_4—Y$

Nr.	X	R	Y	Valenz NH	Amid I Band (Valenz C=O)	Aromatisches Skelett	Amid II Band (ν_{CO})+δ_{NH}+ +(ν_{CN})	Amid III Band (δ_{NH})+ν_{CN}+ +(ν_{CO})	Valenz $C_{Aryl}—N$	Valenz $C_{Alk}—N$	CH—Deformierung ausserhalb der Ebene		
0	1	2	3	4	5	5	7	8	9	10	11		
1	H	CH_3	4—OCH_3	3 300m	1 660si	1 595si 1 440i	1510si	1 310i	1 340m 1 240si	1 175m	820i	750si	690ssi
2	H	CH_3	3—CH_3	3 240m	1 660si	1 590i 1 440i	1 595i	1 310m	1 340si 1 245i	1 175m	820si	750ssi	690si
3	H	CH_3	H	3 340i	1 650i	1 590si 1 490i 1 435i	1 520i	1 295i	1 345, 1 240si	1 175si	—	750sch	685ssi
4	H	CH_3	4—Cl	3 320m	1 640si	1 585i 1 485, 1 435si	1 595si	1 290m	1 335, 1 230si	1 175m	820si	735ssi	690i
5	H	CH_3	3—Cl	3 340m	1 650si	1 595si 1 485m 1 450i	1 520m	1 305m	1 360, 1 250si	1 165i	830i	755ssi	695ssi
6	H	CH_3	4—NO_2	3 240m	1 640i	1 590, 1 440i	1 515sch	1 295sch	1 330m 1 240i	1 175m	845si	745ssi	690
7	4— —CH_3	CH_3	H	3 300i	1 650si	1 595si 1 505s	1 520sch	1 310i	1 355si 1 240ssi	1 180sch	815si	765i	695ssi

8	3—$-CH_3$	CH_3	H	3 300i	1 650si	1 590, 1 485i	1 535i	1 305m	1 335, 1 250i	1 180m	—	770si	685ssi
9	4—Cl	CH_3	H	3 290sch	1 650ssi	1 600si 1 500ssi	1 525si	1 290si	1 290si 1 245i	1 160i	825ssi	755si	705ssi
10	3—Cl	CH_3	H	3 380sch	1 680ssi	1 580, 1 495ssi	1 505si	1 290si	1 340, 1 240si	1 165m	—	740i	685i
11	H	C_6H_5	H	3 395m	1 670si	1 590, 1 480, 1 430si	1 510si	1 310si	1 345i 1 220si	—	—	740si	680si
12	H	C_2H_5	H	3 280si	1 650i	1 590, 1 490, 1 435si	1 525i	1 310sch	1 365, 1 240si	1 175m	—	750ssi	685ssi
13	H	C_2H_5	C_2H_5	3 360i	1 640si	1 595sch 1 445si	1 530si	1 300si	1 350sch 1 220sch	1 165si	—	750ssi	690si
14	H	$CH(CH_3)_2$	H	3 250sch	1 665si	1 590, 1 490si	1 515i	1 310m	1 380, 1 225m	1 170m	—	750ssi	685i
15	H	CH_3	$2,6(CH_3)_2$	3 220i	1 660si	1 590si 1 470m	1 515i	1 295m	1 340ssi 1 240si	1 170m	—	760ssi	690si
16	H	CH_3	$2,6(C_2H_5)_2$	3 230m	1 660si	1 600, 1 500si	1 530i	1 305sch	1 350, 1 240si	1 170i	815si	760ssi 770	695ssi
17	2—$-CH_3$	CH_3	H	3 220sch	1 680si	1 590si 1 495m	1 535si	1 310sch	1 335i 1 250si	1 185sch	845sm	770ssi	700ssi
18	$C_{10}H_7$	CH_3	H	2 970sch	1 670	1 590m 1 495i	1 525m	1 290m	1 325m	1 165m	—	750i	705ssi

Das E-(oder K-)-Band aus dem Bereich von 230—260 nm wird einem intramolekularen Ladungsübergang zugeschrieben, infolge eines Elektronenübergangs vom höchsten besetzten Benzenoidorbital auf das freie Orbital der Harnstoffgruppe[11,12].

Das C—Band wird ebenfalls den Benzenoidübergängen[10,13] aus dem Bereich von 200—215 nm zugeordnet.

Da das B—Band im allgemeinen eine viel schwächere Intensität aufweist (ε hat die Grössenordnung von 10^5 cm^2/Mol)[8-10], konnte es unter den Aufnahmebedingungen der Spektren, mit Ausnahme einiger spezieller Fälle (Tabelle 2) nicht festgestellt werden. In einigen Fällen wird das B—Band nicht dem viel stärkeren E—Band überlagert.

Die Substituenten des aromatischen Rings beeinflussen das E—Band weniger bathochrom (Verbindungen 1—10, Tabelle 2) als das von Monoarylharnstoffen herrührende B—Band und ungefähr in demselben Mass wie das E—Band[8-10] der letzteren Verbindungen. Diese Tatsache ist nicht überraschend, wenn man in Betracht zieht, dass die Substituenten des aromatischen Rings nur das höchste besetzte benzenoide Orbital wesentlich beeinflussen und auf die Harnstofforbitale nur einen indirekten Einfluss haben. Ebenso sind auch die sekundären sterischen Effekte der Substituenten der aromatischen Ringe nicht besonders wichtig (Verbindungen 15—17). Wie zu erwarten war, üben aber auch die Alkylsubstituenten am Stickstoffatom (Verbindungen 3, 12—14) einen gewissen Einfluss auf diese Banden aus.

Obwohl das C—Band den Benzolringen zugeschrieben werden kann, wird es praktisch nicht von den elektronischen und sterischen Einflüssen der Substituenten berührt (diese Tatsache wurde schon in der Literatur[13] beschrieben).

Die IR—Spektren der untersuchten Harnstoffe weisen neben den normalen Banden der substituierten aromatischen Systeme (Tabelle 3) einige die Harnstoffgruppe[14-19] kennzeichnende Banden auf.

Das Amid I Band hat einen wichtigen Beitrag zur Valenzschwingung C—O und befindet sich im Bereich 1 640—1 680 cm^{-1}. Auf Grund unserer Beobachtungen (Tabelle 3) wird dieses Band verhältnismässig wenig von den Substituenten des aromatischen Rings in kristallinem Zustand beeinflusst. Die in enger Verbindung mit der Molekularsymmetrie stehenden Assoziationseffekte im Kristallgitter, scheinen viel wichtiger zu sein. So erklärt sich, warum die Stellung dieses Bandes mit den elektronischen Effekten der Substituenten vom aromatischen Ring nicht korreliert werden kann.

Die Amid II und III Banden stellen Kopplungen der Valenzschwingungen CN und Deformationsschwingungen NH der Harnstoffgruppe dar und werden von den elektronischen oder sterischen Effekten der Substituenten vom aromatischen Ring weniger beeinflusst. (Tabelle 3).

Wie zu erwarten ist, findet man die Valenzschwingungen der assoziierten N—H-Gruppe und die Valenzschwingungen C—N (Alkyl-bzw. Arylstickstoff)[20] wieder.

Auf diese Weise ist die Struktur der synthetisierten Alkylharnstoffe vollständig von den IR-Spektren bestätigt.

Die NMR-Spektren der N-Methyl, Aryl, N'-Aryl-Harnstoffe weisen ein scharfes Singlett für die N-Methylgruppe auf, sowie ein breites Singlett für die NH-Protonen und ein Multiplett im Aromatenbereich.

Der Wert der chemischen Verschiebung ist für die N—CH_3-Gruppe konstant; dieser hängt praktisch nicht von den elektronischen Effekten der Substituenten ab. Nur die Substituenten der Stellungen 2, 6 (Verbindungen

Tabelle 4

NMR—Spektren der synthetisierten trisubstituierten Harnstoffe X—C_6H_4—NH—CO—N(R)—C_6H_4—Y

Nr.	X	R	Y	δ_{CH_3}	$\delta_{arom\ H}$	δ_{NH}	R, Y
1	H	CH_3	4—OCH_3	3,30(s)	6,76—7,09(m) 7,09—7,44(m)	6,31(sl)	3,82(s)
2	H	CH_3	4—CH_3	3,30(s)	6,75—7,12(m) 7,12—7,35(m)	6,21(sl)	2,40(s)
3	H	CH_3	H	3,30(s)	6,78—7,06(m) 7,06—7,50(m)	6,25(sl)	—
4	H	CH_3	4—Cl	3,30(s)	6,32—7,12(m) 7,12—7,50(m)	6,22(sl)	—
5	H	CH_3	3—Cl	3,30(s)	6,75—7,10(m) 7,10—7,45(m)	6,22(sl)	—
15	H	CH_3	2,6$(CH_3)_2$	3,18(s)	6,68—7,18(m) 7,18—7,32(m)	5,99(sl)	2,40(s)
16	H	CH_3	2,6$(C_2H_5)_2$	3,21(s)	6,75—7,09(m) 7,09—7,44(m)	5,93(sl)	CH_2 : 2,61 (q, J= =7,5 Hz) CH_3 : 1,22 (t, J= =7,5 Hz)

Nr.	X	R	Y	δ_{CH_3}	$\delta_{arom\ H}$	δ_{NH}	X
7	4—CH_3	CH_3	H	3,34(s)	7,22—7,55 (m, 5H) 6,98 (d) 7,16 (d), J=8,8 Hz (4H)	6,19(sl)	2,25(s)
8	3—CH_3	CH_3	H	3,33(s)	6,86—7,16 (m, 2H) 7,16—7,83 (m, 7H)	6,20(sl)	2,24(s)
9	4—Cl	CH_3	H	3,31(s)	7—7,28 (5H, m) 7,28—7,44 (d) (J=8 Hz) (4 H)	6,29(sl)	—
10	3—Cl	CH_3	H	3,32(s)	6,92—7,13 (2 H, m) 7,13—7,89 (7 H, m)	6,25(sl)	—
17	2—CH_3	CH_3	H	3,34(s)	6,75—7,20 (3 H, m) 7,20—7,51 (m, 5H) 7,88 (d, 1H)	6,08(sl)	1,84(s)

Nr.	X	R	Y	$\delta_{arom\ H}$	δ_{NH}	R, Y
12	H	C_2H_5	C_2H_5	6,76—7,16 (m, 2H) 7,16—7,62 (m, 8H)	6,11(sl)	CH_2 : 3,80 (q, J=7 Hz) CH_3 : 1,16 (t, J=7 Hz)
13	H	C_2H_5	C_2H_5	6,80—7,16 (m, 2 H) 7,16—7,45 (m, 4 H)	6,56(sl)	CH_2 : 3,30 (q, J=7Hz) CH_3 : (t, J=7 Hz)
13	H	$CH(CH_3)_2$	C_6H_5	6,82—7,19 (m, 2 H) 7,19—7,59 (m, 8 H)	6,15(sl)	CH : 4,90 (Heptett, 7 Hz) CH_3 : 1,21 (d, J=7 Hz)

15, 16) beeinflussen die chemische Verschiebung der N—CH_3-Gruppe wahrscheinlich wegen eines sterischen Effekts, infolge dessen der aromatische Ring aus der Ebene austritt und auf diese Weise seine Konjugation mit den p—Elektronen des Stickstoffs beeinflusst. Diese Tatsache stellt man auch im Falle der chemischen Verschiebung der N—H-Protonen fest, die relativ konstante Werte (δ=6,2—6,3 ppm) für die am aromatischen Ring monosubstituierten Y-Derivate (Verbindungen 1—5) aufweisen. Für die disubstituierten Verbindungen 15, 16 beobachtet man eine Tieffeldverschiebung ($\delta \sim 5{,}9$ ppm), wobei sie im Falle der monosubstituierten X-Derivate (Verbindungen 7—10, 17) viel stärker beeinflusst werden.

Es kann auch im Bereich der aromatischen Protonen eine Trennung der Banden festgestellt werden. So erscheint für die Verbindungen 1—5 und 12—16 eine den zwei Protonen entsprechende Signalgruppe bei höheren Feldern (δ=6,7—7,1 ppm) und eine den restlichen aromatischen Protonen entsprechende Gruppe bei niedrigeren Feldern (δ=7,1—7,6 ppm). Werden die Spektren der X- und Y-substituierten Harnstoffe (Verbindungen 1—5, 7—10, 15—17) mit den Spektren der Harnstoffe 12—14 verglichen, so kann man annehmen, dass die zwei Protonen aus den höheren Feldern den Wasserstoffatomen aus den Stellungen 2, 6 des Benzolrings entsprechen, der an der NH-Gruppe des Harnstoffs gebunden ist.

LITERATUR

1. I. Bacaloglu, K. Nadolski, R. Bacaloglu, D. Martin, J. prakt. Chem. *313*, 839 (1971).
2. I. Bacaloglu, R. Bacaloglu, D. Martin, K. Nadolski, J. prakt. Chem., *316*, 529 (1974).
3. W. Gebhardt, Ber., *17*, 3088 (1884).
4. R. Appel, K.. Warning, K.D. Ziehn, Chem. Ber., *107*, 698 (1974).
5. W. Gebhardt, Ber., *17*, 2088 (1884).
6. W. Gebhardt, Ber., *17*, 2093 (1884).
7. F.B. Dains, R.C. Roberts, R.Q. Roberts, Am. Soc., *38*, 136 (1916).
8. P. Grammaticakis, Bull. Soc. Chim. France, 690 (1950).
9. P. Grammaticakis, Bull. Soc. Chim. France, 1559 (1959).
10. P. Grammaticaki , Bull. Soc. Chim. France, 1057 (1968).
11. H.G. Seeman, K. Stich, J. Gemünder, A. Lindemann, Helv. Chim. Acta, *46*, 1148 (1963).
12. G. Lepore, S. Migdal, D. Biagdon, M. Goodman, J. org. Chem., *38*, 15 (1973).
13. J.P. Picard, A.F. Mc Kay, Can. J. Chem., *31* (10), 896 (1953).
14. G. Ostrogovich, R. Bacaloglu, A. Nemeş, E. Catalina und M. Nuţiu, Studii şi Cercet. Chim. (Baza Acad. R.S.R. Timişoara), *10*, 71 (1963).
15. C.I. Jose, Spectrochim. Acta, *25A*, 111 (1969).
16. Y. Mido, Spectrochim. Acta, *28A*, 1503 (1972).
17. Y. Mido, Spectrochim. Acta, *29A*, 1, 431 (1973).
18. Y. Mido, Bull. Chem. Soc. Japan., *47* (8), 1833 (1974).
19. Y. Mido, T. Gohda, Bull. Chem. Soc. Japan., *48* (10), 2704 (1975).
20. N. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, „Infrared and Raman Spectroscopy" Academic Press, New York, 1975.

SINTEZA ŞI CARACTERIZAREA UNOR UREE N^1, N^1, N^2-TRISUBSTITUITE

REZUMAT

O serie de urei N^1, N^1, N^2-trisubstituite au fost sintetizate prin reacţia izocianaţilor cu aminele aromatice corespunzătoare şi caracterizate prin analiză elementară, spectre de infraroşu, ultraviolet şi rezonanţă magnetică nucleară.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) Fascicola 1 —1981

DOZAREA AMESTECULUI DE ACIZI ORTO- ŞI PARA-NITROFENILSUCCINICI PRIN SPECTROSCOPIE U.V.

DE

MARCELA SILAŞI, ALFA LUPEA ŞI F. CUIBAN

La nitrarea acidului fenil-succinic fie cu acid azotic concentrat [1] fie, după transformarea lui în anhidridă, cu nitrat de acetil protonat [2], se obţin în proporţii determinate acizii orto- şi para-nitro-fenilsuccinici. Dozarea celor doi acizi izomeri în amestec este necesară atît pentru cunoaşterea rezultatului nitrării cît şi pentru controlul separării izomerilor. Deoarece ambele componente prezintă absorbţii în U.V., pentru dozarea lor în amestec am folosit ecuaţii deduse din legea aditivităţii extincţiilor în domeniul de concentraţie în care se respectă legea Lambert-Beer. Acizii au maxime de absorbţie (banda K) la 258 nm (acid orto-nitro-fenilsuccinic) şi la 277 nm (acid para-nitro-fenilsuccinic). Poziţia maximelor este cea obişnuită pentru derivaţii nitro-aromatici alchil-substituiţi. Diferenţa de lungime de undă între maximele izomerilor este în concordanţă cu influenţa catenei laterale, prin efecte sterice şi electronice, asupra conjugării grupei nitro cu electronii π aromatici. Este de semnalat că legea Lambert-Beer este respectată, în special pentru izomerul para, numai pentru concentraţii relativ mici ($4 \cdot 10^{-5}$—$1{,}2 \cdot 10^{-4}$ moli/l). Cu tot caracterul de anvelopă largă a maximului de absorbţie, odată cu creşterea

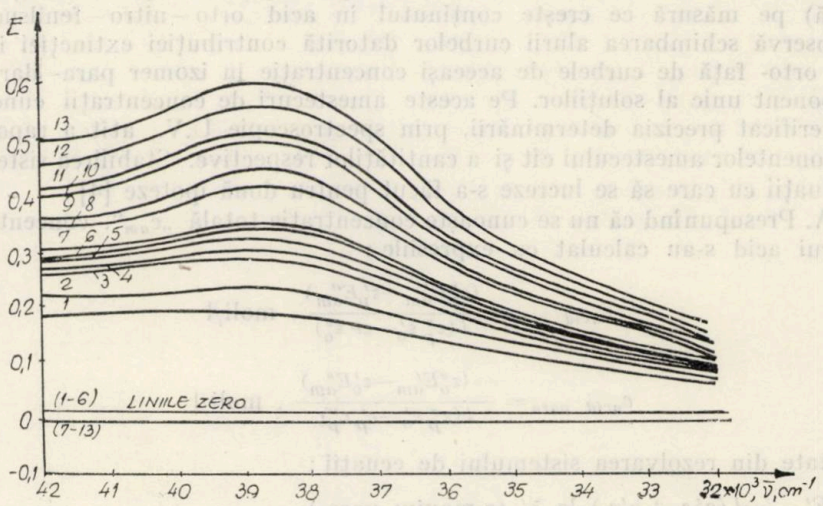


Fig. 1. Spectrul de absorbţie (banda K) al acidului orto-nitro-fenilsuccinic în soluţii metanolice de concentraţii diferite (Tabel 1).

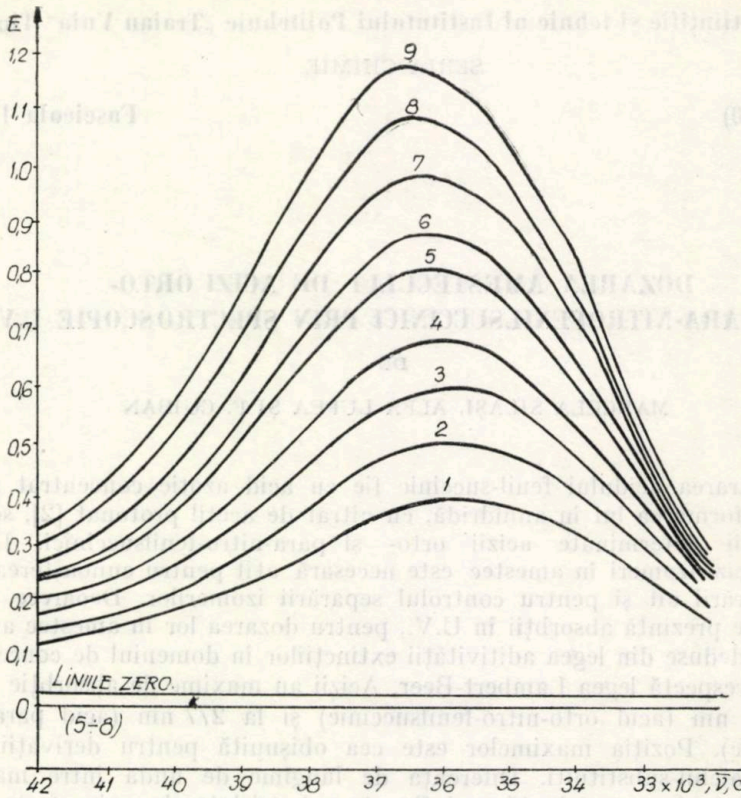


Fig.2. Spectrul de absorbție (banda K) al acidului para-nitro-fenilsuccinic în soluții metanolice de concentrații diferite (Tabel 1).

concentrațiilor se observă o deplasare hipsocromă (cît și hipocromă) a acestuia Pentru amestecul celor doi acizi, deoarece maximele lor de absorbție sînt apropiate, curbele de absorbție arată tot o simplă deplasare hipsocromă (și hipocromă) pe măsură ce crește conținutul în acid orto—nitro—fenilsuccinic. Se observă schimbarea alurii curbelor datorită contribuției extincției izomerului orto- față de curbele de aceeași concentrație în izomer para- dar ca și component unic al soluțiilor. Pe aceste amestecuri de concentrații cunoscute am verificat precizia determinării, prin spectroscopie U.V., atît a raportului componentelor amestecului cît și a cantităților respective. Stabilirea sistemului de ecuații cu care să se lucreze s-a făcut pentru două ipoteze [4] :

A. Presupunînd că nu se cunoaște concentrația totală „c_{am}“, concentrațiile fiecărui acid s-au calculat cu expresiile :

$$c_{acid\ orto} = \frac{(\varepsilon''_p E'_{am} - \varepsilon'_p E''_{am})}{l\,(\varepsilon''_p\,\varepsilon'_0 - \varepsilon^p\,\varepsilon''_0)}\ ,\ \text{moli/l}$$

$$c_{acid\ para} = \frac{-(\varepsilon''_0 E'_{am} - \varepsilon'_0 E''_{am})}{l\,(\varepsilon''_p\,\varepsilon'_0 - \varepsilon'_p\,\varepsilon''_p)}\ ,\ \text{moli/l}$$

rezultate din rezolvarea sistemului de ecuații :

$E'_{am} = l\,(\varepsilon'_p c_p + \varepsilon'_0 c_0)$ la λ' (ε maxim para-)

$E''_{am} = l\,(\varepsilon''_p c_p + \varepsilon''_0 c_0)$ la λ'' (ε maxim orto-)

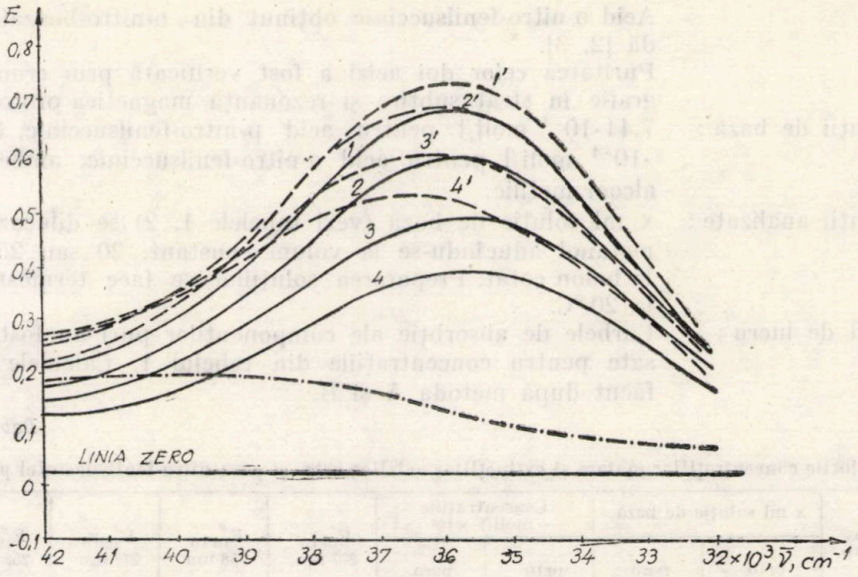


Fig. 3. —.—.— Curba de absorbţie a acidului o-nitro-fenilsuccinic de concentraţie $4{,}02 \cdot 10^{-5}$ moli/l.

———— ——— Curbele de absorbţie ale acidului p-nitro-fenil-succinic de concentraţii :

1. $6{,}51 \cdot 10^{-5}$ moli/l ; 3. $4{,}65 \cdot 10^{-5}$ moli/l ;
2. $5{,}58 \cdot 10^{-5}$ moli/l ; 4. $3{,}72 \cdot 10^{-5}$ moli/l.

— — — Curbele de absorbţie ale amestecului de acizi orto- şi para-nitro-fenilsuccinic (Tabel 2).

Cele două lungimi de undă λ' şi λ'' s-au ales la 277 nm, maximul (K) de absorbţie al acidului p-nitro-fenilsuccinic şi la 258 nm, maximul (K) de absorbţie al acidului o-nitro-fenilsuccinic.

B. Dacă amestecul constă numai din cei doi acizi şi este cunoscută concentraţia totală a amestecului lor ($c_{am\ cunoscut} = c_o + c_p$), este suficientă o relaţie între necunoscute, deci numai o măsurare a E_{am} (la o lungime de undă). Substituind pe $c_0 = c - c_p$ în $E'_{am} = l\,(\varepsilon'_p c_p + \varepsilon'_o c_o)$, rezultă :

$$c_{para} = \frac{E'_{am}/l - \varepsilon'_o c}{\varepsilon'_p - \varepsilon'_o}$$

Ecuaţia de sus reprezintă o linie într-o diagramă a lui c_{para} în funcţie de E' amestec pentru soluţii de aceeaşi concentraţie molară totală. Folosirea diagramei de etalonare pentru dozare pretinde să se lucreze cu aceeaşi concentraţie molară totală atît la etalonare cît şi la dozare. Intersecţia dreptei cu abscisa reprezintă extincţia ($E'_{ort.}$) pentru acidul orto-nitro-fenilsuccinic pur de aceeaşi concentraţie cu concentraţia amestecului folosit la etalonare.

Partea experimentală

Aparatură : Spectrograf SPECORD UV-VIS cu cuve de 1 cm termostatate la 20 °C.

Reactivi : Alcool metilic pentru determinări spectroscopice. Puritatea s-a verificat prin trasarea liniei de zero în spectrul U.V. Acid p-nitro-fenilsuccinic obţinut conform detelor din literatură [1] şi purificat prin recristalizări repetate din apă.

Acid o-nitro-fenilsuccinic obținut din o-nitro-benzaldehidă [2, 3].

Puritatea celor doi acizi a fost verificată prin cromatografie în strat subțire și rezonanță magnetică protonică.

Soluții de bază : $7{,}44 \cdot 10^{-4}$ moli/l pentru acid p-nitro-fenilsuccinic, $8{,}05 \cdot 10^{-4}$ moli/l pentru acid o-nitro-fenilsuccinic, ambele în alcool metilic.

Soluții analizate : x ml soluție de bază (vezi tabelele 1, 2) se diluează cu metanol aducîndu-se la volum constant, 20 sau 25 ml, la balon cotat. Prepararea soluțiilor se face termostatat, la 20 °C.

Mod de lucru : Curbele de absorbție ale componenților puri au fost trasate pentru concentrațiile din tabelul 1. Calculele s-au făcut după metoda A și B.

Tabelul 1

Valorile concentrațiilor molare și extincțiilor acizilor orto- și para-nitro-fenilsuccinici puri

Nr. curb.	x ml soluție de bază		Concentrațiile moli/l, $\times 10^5$		E'_{orto} 277 nm	E''_{orto} 258 nm	E'_{para} 277 nm	E''_{para} 258 nm
	orto	para	orto	para				
1	1,00	1,00	4,02	3,72	0,120	0,180	0,370	0,220
2	1,25	1,25	5,03	4,65	0,155	0,230	0,480	0,290
3	1,50	1,50	6,03	5,58	0,185	0,275	0,580	0,360
4	2(25)	1,75	6,44	6,51	0,195	0,300	0,660	0,420
5	1,75	2,25	7,04	8,37	0,210	0,320	0,820	0,530
6	2,25(25)	2,50	7,24	9,30	0,225	0,340	0,885	0,580
7	2,00	2,75	8,05	10,24	0,230	0,370	0,990	0,670
8	2,25	3,00	9,05	11,17	0,280	0,430	1,060	0,750
9	2,50	3,25	10,06	12,10	0,295	0,460	1,119	0,820
10	2,75		11,06		0,325	0,510		
11	3,50(25)		11,27		0,340	0,520		
12	3,75(25)		12,07		0,375	0,570		
13	4,00(25)		12,88		0,405	0,620		

Absorbtivitățile molare s-au determinat din reprezentarea grafică a $E = f(c, \text{moli/l})$:

Rezultatele determinărilor, după metodele A și B sînt prezentate în tabelele 2 și 3.

Tabelul 2

Determinarea simultană a concentrațiilor celor doi izomeri (presupunînd concentrația totală necunoscută și aplicînd metoda A)

Nr. curb. (Fig. 3)	Conț. orto în am. %	Conc. în acid orto-, moli/2 $\times 10^5$		Eroarea determinată %	Eroarea pt. orto în rap. proc. de $\frac{(\text{col. } 1\times 4)}{100}$ izom., %;	Conț. para în am. %	Conc. în acid para-, moli/l, $\times 10^5$		Eroarea determinată %	Eroarea pt. para în rap. procent de $\frac{(\text{col. } 6\times 9)}{100}$ izom., %;	E'_{am} 177 nm	E''_{am} 258 nm
		Calculat pt. x ml = 0,24; 0,50 0,75; 1,00	Găsit				Calculat pt. x ml = 1,75; 1,50; 1,25; 1,00	Găsit				
1′	13	1,01	1,12	+11	+1,43	87	6,51	6,36	—2,3	—2,00	0,69	0,45
2′	26	2,01	2,13	+6	+1,56	74	5,58	5,75	+3,07	+2,27	0,66	0,46
3′	39	3,01	2,80	—6,7	—2,61	61	4,65	4,77	+2,65	+1,61	0,58	0,43
4′	52	4,02	3,81	—5,35	—2,78	48	3,72	3,68	—0,93	—0,44	0,50	0,41

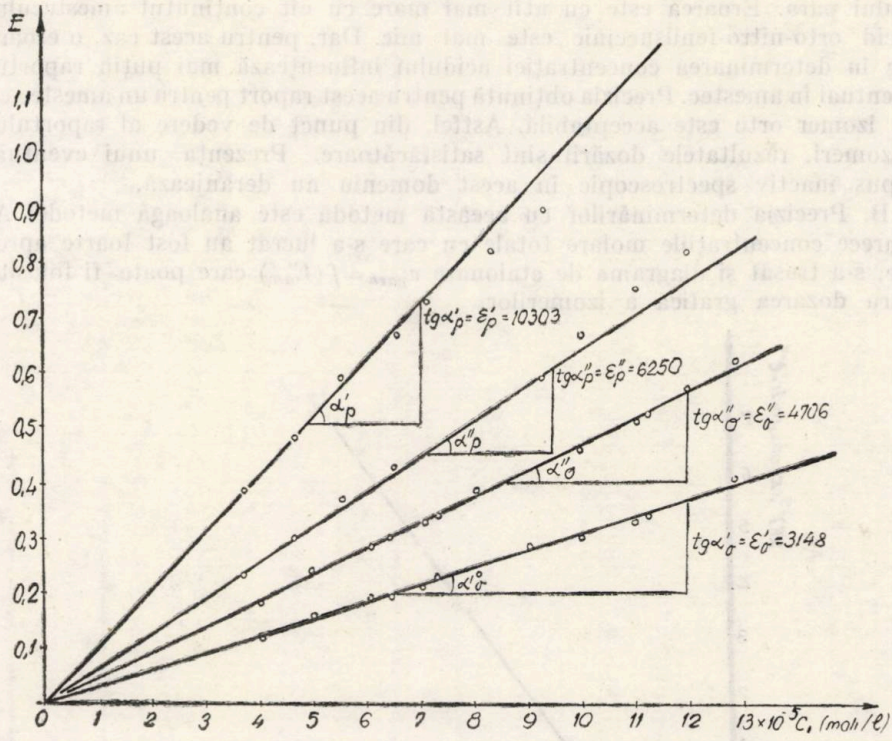


Fig. 4. Absorbtivităţile molare pentru acizii orto- şi para-nitro-fenilsuccinici la lungimile de undă $\lambda' = 277$ nm şi $\lambda'' = 258$ nm.

Tabelul 3

Determinarea concentraţiilor celor doi izomeri folosind ecuaţia concentraţiei totale cunoscute (metoda B)

Nr. curb. (Fig. 3)	Concentr. tot. moli/l, $\times 10^5$ col. 2÷7 din tabelul 2	E'_{am} 277 nm	Conc. în para moli/l, $\times 10^5$		Eroarea determ. %	Eroarea pt. para în rap. proc. de izom., % Col. 6 tab. 2 ×col. 5/100	Conc. în orto moli/l, $\times 10^5$		Eroarea determ. %	Eroarea pt. orto în rap. proc. de izomeri Col.(1) tab.2 ×col.(9)/ /100
			Calc.	Găsit			Calc.	Găsit $c_o = c - c_p$, $c_o = (1) - (4)$		
1'	7,53	0,69	6,51	6,32	−2,8	−2,44	1,01	1,20	+18,6	+2,41
2'	7,59	0,66	5,58	5,88	+5,4	+3,99	2,01	1,71	−14,71	−3,82
3'	7,67	0,58	4,65	4,73	+1,7	+1,03	3,01	2,94	−2,52	−0,98
4'	7,74	0,50	3,72	3,58	−3,8	−1,82	4,02	4,16	+3,55	+1,84

Interpretarea rezultatelor

A. Pentru amestecuri de componente pure, rezultatele măsurătorilor sînt foarte bune şi se încadrează pentru izomerul para în limitele erorilor experimentale caracteristice pentru spectroscopia UV. În cazul izomerului orto-, erorile determinărilor sînt ceva mai mari, consecinţă a absorbtivităţii molare mici pentru maximul acestui acid şi a poziţiei lui apropiate de maximul izo-

merului para. Eroarea este cu atît mai mare cu cît conținutul amestecului în acid orto-nitro-fenilsuccinic este mai mic. Dar, pentru acest caz, o eroare mare în determinarea concentrației acidului influențează mai puțin raportul procentual în amestec. Precizia obținută pentru acest raport pentru un amestec cu 13% izomer orto este acceptabilă. Astfel, din punct de vedere al raportului de izomeri, rezultatele dozării sînt satisfăcătoare. Prezența unui eventual compus inactiv spectroscopic în acest domeniu nu deranjează.

B. Precizia determinărilor cu această metodă este analoagă metodei A. Deoarece concentrațiile molare totale cu care s-a lucrat au fost foarte apropiate, s-a trasat și diagrama de etalonare $c_{para}=f(E'_{am})$ care poate fi folosită pentru dozarea grafică a izomerilor.

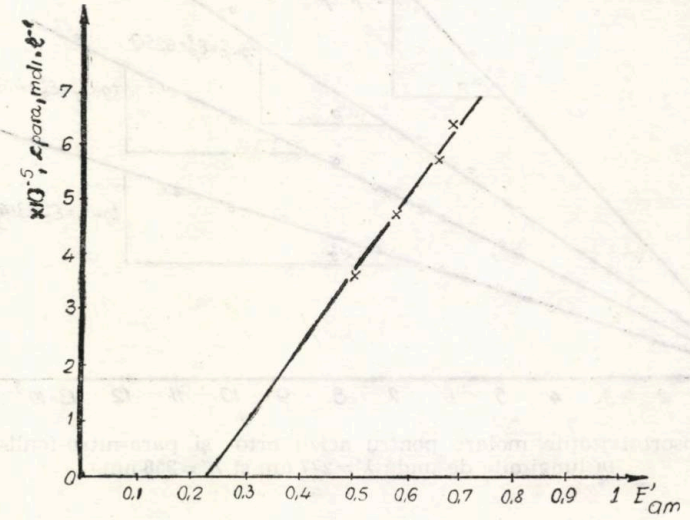


Fig. 5. Diagrama de etalonare $c_{para}=f(E'_{am})$ pentru concentrația amestecului de ~7,6 moli/l.

Indiferent de varianta aleasă, aplicarea legii aditivității extincțiilor presupune absența altei substanțe care absoarbe în domeniul respectiv. De aceea, metoda determinărilor cantitative prin spectrometrie UV a izomerilor studiați nu dă rezultate în cazul probelor cu produși de oxidare care afectează absorbțiile UV.

LITERATURA

1. F. Fichter, O. Walter, Ber., *42*, 4312 (1909).
2. F. Cuiban, A. Lupea, M. Silaşi, M. Sora, Rev. roumaine de chemie, *22*, 869 (1977).
3. J. D. Loudon, J. Wellings, J. Chem. Soc., *1960*, 3462.
4. H. H. Jaffé, M. Orchin, Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy, J. Wiley and Sons, Inc., 1964, New York, 556—560.

UV SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF THE ORTHO- AND PARA-NITRO-PHENYLSUCCINIC ACIDS MIXTURE

SUMMARY

The precision of the quantitative analysis of the ortho- and para-nitrophenyl-succinic acids mixture is coresponding to the specific experimental errors of the UV spectroscopy. The errors are a litle higher for the ortho-isomer.

BULETINUL ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC
AL
INSTITUTULUI POLITEHNIC „TRAIAN VUIA"
TIMIȘOARA

Seria Chimie

Tom 26 (40) Fascicola 2

IULIE–DECEMBRIE
1981

COLEGIUL DE REDACȚIE

Acad. prof. dr. doc. ing. IOAN ANTON, Conf. dr. ing. GHEORGHE CREȚU, Prof. em. dr. doc. ing. GHEORGHE SILAȘ — redactor șef, Prof. em. ing. CONSTANTIN AVRAM, m.c. al Acad. R.S.R., Prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU, Prof. dr. ing. VASILE COCHECI, Prof. dr. BORISLAV CRSTICI, Prof. dr. ing. COLETA DE SABATA, Prof. dr. ing. TOMA DORDEA, Conf. dr. ing. TRAIAN NICOARĂ, Prof. dr. ing. FRANCISC KOVACS, Acad. prof. dr. ing. DAN MATEESCU, Prof. dr. ing. TIBERIU MUREȘAN, Conf. dr. ing. IOAN NIȚĂ, Prof. em. dr. ing. GHEORGHE SAVII, Prof. dr. doc. ing. CONSTANTIN ȘORA, Prof. dr. ing. LIVIU BRÎNDEU — secretar de colegiu

COMITETUL DE REDACȚIE

Prof. dr. ing. DUMITRU BECHERESCU, Conf. dr. ing. MINODORA MEDELEANU, Prof. dr. ing. VASILE COCHECI — redactor responsabil, Prof. dr. ing. PETRU TRIBUNESCU — redactor responsabil adj., Prof. dr. ing. ZENO GROPȘIAN, Prof. dr. doc. IOAN NANU, Prof.dr. doc. GHEORGHE OSTROGOVICH—m.c. al Acad. R.S.R. Conf. dr. ing. ROMULUS PALEA, Prof. dr. ing. IOAN DRĂGOI, Conf. dr. ing. VIRGINIA MANOVICIU — secretar redacție

BULETIN ŞTIINŢIFIC ŞI TEHNIC AL INSTITUTULUI POLITEHNIC „TRAIAN VUIA" TIMIŞOARA
SERIA CHIMIE
Tom. 26(40) Fascicola 2 Iulie-Decembrie 1981

CUPRINS

I. TEHNOLOGIE CHIMICĂ

V. Cocheci, Adriana Martin, Adriana Rengle : „Folosirea polielectroliţilor indigeni la tratarea apelor de suprafaţă. II. Polielectroliţi cationici 7

Adriana Martin, V. Cocheci, C. Bogatu : „Cercetări asupra hidrolizei unor coagulanţi anorganici complecşi" 15

P. Tribunescu, Olga Gogu : „Valorificarea ca pămînt decolorat a reziduului rămas după extragerea magneziului din serpentine". 25

A. Iovi, C. Haiduc, G. Pârlea, Maria Pârlea : „Cercetări asupra procesului de obţinere a azotatului de amoniu din azotat de calciu". 31

Adriana Martin, V. Cocheci, C. Bogatu : „Cinetica hidrolizei unor coagulanţi anorganici complecşi" 35

Virginia Manoviciu, I. Manoviciu, C. Coşeriu, E. Secoşan, Daniela Bandur, G. Bandur : „Cercetări asupra unor plastifianţi inverşi. IV. Diesteri ai unor dioli ramificaţi cu acidul fenoxiacetic" 41

Virginia Manoviciu, I. Manoviciu, E. Secoşan, C. Coşeriu, L. Olaru, A. Oprea : „Cercetări asupra unor plastifianţi inverşi. V. Diesteri ai unor dioli eteri cu acidul fenoxiacetic". 47

I. Mirel, Adriana Martin : „Cercetări asupra reţinerii particulelor în suspensie prin filtrele rapide cu nisip" 53

G. Pârlea, Maria Pârlea : „Studiul puterii de decolorare a unor pămînturi decolorante". 63

II. INGINERIE CHIMICĂ

Delia Perju, A. Deaky, T. Todincă : „Măsurarea suprapresiunilor şi depresiunilor mici cu micromanometrul electrochimic pentru gaze" 69

Maria Mayer, Minodora Medeleanu, Maria Şora, D. Kohn, M. Miloş : „Contribuţii la studiul procesului de granulare-uscare în strat fluidizat al fosfaţilor de amoniu" 75

III. CHIMIE FIZICĂ-ELECTROCHIMIE

C. Radovan, V. Cocheci : „Asupra unor particularităţi ale descărcării catodice a hidrogenului" 83

Maria Poraicu, P. Tribunescu, R. Pape, Ecaterina Merca : „ „Cinetica reacţiei de formare şi hidroliză a unor esteri mono- şi di- ai acidului maleic. III. Formarea monoesterului propilic" 95

IV. CHIMIE ORGANICĂ

H. H, Glatt, M. Nuţiu, R. Bacaloglu, C. Csunderlik, V. Toader, E. Cosma, R. Făgădar : „Sinteze de compuşi heterociclici cu derivaţi de acid carbonic. II. Sinteza clorurii acidului N-dicloracetil-fenoxi-iminocarbonic şi reacţiile acestuia cu nucleofilii bifuncţionali la compuşi heterociclici" 101

H. H. Glatt, R. Bacaloglu, C. Csunderlik, Sediq A Saleh, F. Szeibert şi *V. Szenaşi* : „Sinteze de compuşi heterociclici cu derivaţi de acid carbonic. III. Sinteze de 2-amino-1, 3, 4-oxadiazoli 5-substituiţi" .. 111

Maria Nuţiu, Z. Pap, I. Bora : „Cristale lichide cu caracter de esteri. III. Esteri ai acidului -(p-clorfenoxi)-n-butiric" 117

CHIMIE ANALITICĂ

R. Pomoje, Didina Oprescu, A. Goldstein : „Determinarea Fe (III), spectrofotometric în soluţii clorhidrice" 121

Marcela Silaşi, Alfa Xenia Lupea, F. Cuiban : „Determinări polarografice ale acizilor nitro-fenil-succinici" 127

THE SCIENTIFIC AND TECHNIC BULLETIN
OF THE „TRAIAN VUIA" POLYTECHNIC INSTITUTE OF TIMIŞOARA
THE CHEMICAL SERIES
TOME 26(40) Number 2 July-December 1981

SUMARY

I. CHEMICAL TECHNOLOGY ENGINEERING

V. Cocheci, Adriana Martin, Adriana Rengle : „The Use of the Native Polyelectrolytes to the Surface Waters Treatment" 7

Adriana Martin, V. Cocheci, C. Bogatu : „Researches on the Complex Inorganic Coagulants Hydrolysis" 15

P. Tribunescu, Olga Gogu : „Recovery of Wastes Left by the Extraction of Magnesium from Serpentines as Discolouring Earth" 25

A. Iovi, C. Haiduc, G. Pârlea, Maria Pârlea: „Researches with Respect to the Preparation of Ammonium Nitrate from Calcium Nitrate"

Adriana Martin, V. Cocheci, C. Bogatu : „Kinetics of Some Complex Inorganic Coagulants Hydrolysis" 31

Virginia Manoviciu, I. Manoviciu, C. Coşeriu, E. Secoşan, Daniela Bandur, G. Bandur : „Researches about Some Inverse Plasticisers IV. Diesters of Some Dioleters with Phenoxyacetic acid" 35

Virginia Manoviciu, I. Manoviciu, E. Secoşan, C. Coşeriu, L. Olaru, A. Oprea : „Researches about Some Inverse Plasticisers. V. Diesters of Some Dioleters with Phenoxyacetic acid" 41

I. Mirel, Adriana Martin : „Researches on the Removal of Suspended Particles by Rapid — Sand Filters" 47

G. Pârlea, Maria Pârlea : „The Study of the Decoloration of Some Decolorating Earth" 63

II. CHEMICAL APPARATUS AND PROCESSES ENGINEERING

Delia Perju, A. Deaky, T. Todinca : „Measurement of Small Superpressures and Lowpressures with Electrochemical Micromanometer for gases" 69

Marta Mayer, Minodora Medeleanu, Mariana Şora, D. Kohn, M. Miloş : „Contributions to the Study of Fluidized Bed Granulation Process of Ammonium Phosphates" 75

III. ELECTROCHEMISTRY AND PHYSICAL CHEMISTRY

C. Radovan, V. Cocheci : „About Some Peculiarities of Hydrogen Cathodic Discharge" 83

Maria Poraicu, P. Tribunescu, R. Pape, Ecaterina Merca : „Reaction Kinetics of Formation and Hydrolysis of Some Esters (Mono- and Di-) of Maleic Acid. III. The Formation of n- Propyl monoester" 95

IV. ORGANIC CHEMISTRY

H. H. Glatt, M. Nuţiu, R. Bacaloglu, C. Csunderlik, V. Toader, E. Cosma, R. Făgădar : „Heterocyclic Synthesis with Carbonic Acid Derivatives. II. Syntheses of Phenylester of N-dichloroacetyl-imido Carbonic Chloride and its Reactions with Difunctional Nucleophiles for Heterocyclic Compounds" 101

H. H. Glatt, R. Bacaloglu, C. Csunderlik, Sadiq A Saleh, F. Szeibert, I. Szenaşi : „Heterocyclic Syntheses with Carbonic Acid Derivatives. III. 5-Substituted 2-amino-1, 3, 4-oxadiazoles Syntheses" .. 111

Maria Nuţiu, P. Zolt, I. Bora : „Esters as Liquid Cristals. III. -(p-Chlorophenoxy)-n-butyric Acid Esters" 117

V. ANALYTICAL CHEMISTRY

R. Pomoje, Didina Oprescu, A. Goldstein : „Spectrophotometrical Determination of Fe(III) in Cl^- Containing Solutions" 121

Marcela Silaşi, Alfa Xenia Lupea, F. Cuiban : „Polarographic Determinations of Nitro-phenyl-succinic Acids" 127

Prof. dr. doc. IOAN NANU

Prof. dr. doc. IOAN NANU s-a născut în București, la 8 iulie 1910. A urmat școala primară în Capitală și, în 1921, a început liceul la Găești, unde tatăl său, prof. Ioan Nanu, a fost primul director. După susținerea bacalaureatului, la care s-a calificat I-ul, în 1928 se înscrie la Facultatea de științe fizico-chimice din București, pe care o absolvă în 1931.

După satisfacerea stagiului militar, este numit, în 1933, asistent la Academia de agricultură din Cluj. În această calitate și apoi ca șef de lucrări, funcționează pînă în 1940. În paralel, a ținut ore și la liceul „Gh. Barițiu" din Cluj, iar în 1939 și-a susținut, sub conducerea prof. dr. I. Tănăsescu, teza de doctor în chimie, intitulată „Nitronele", obținînd calificativul „magna cum laude".

Refugiul din 1940 îl aduce la Timișoara, în cadrul Institutului politehnic, unde își continuă activitatea didactică, în calitate de conferențiar la Facultatea de agronomie (aparținînd atunci de IPT). În paralel, a activat și la fosta Fabrică de lacuri, azi Uzina „Azur". Din 1948, a fost încadrat conferențiar, la Institutul de siderurgie și apoi la Institutul politehnic, Facultatea de chimie industrială. La această facultate, a funcționat, de atunci, neîntrerupt pînă în 1975, cînd s-a pensionat, onorînd cu o competență deosebită funcțiile de conferențiar, profesor și profesor șef de catedră.

Timp de peste un sfert de veac cadru didactic la Facultatea de chimie industrială, prof. dr. doc. IOAN NANU a înarmat multe generații de studenți cu temeinice cunoștințe în domeniul chimiei și tehnologiei compușilor macromoleculari. Ca prim dascăl în această specialitate în Timișoara, a găsit întotdeauna cele mai potrivite căi pentru a se apropia de mintea și inima studenților, cu scopul formării lor ca specialiști și oameni.

Cu aceeași dragoste și competență, s-a preocupat de înființarea, dezvoltarea și înzestrarea laboratoarelor secției de tehnologia compușilor macromoleculari, pe care mulți ani le-a condus.

Nu a avut nici o clipă de răgaz, întotdeauna găsind timp pentru a se preocupa de creșterea celor ce i-au urmat în spiritul unei înalte conștiinciozități profesionale și rigurozități științifice.

Cercetător pasionat, minte iscoditoare, mereu în căutarea noului, prof. dr. doc. IOAN NANU a pus bazele școlii timișorene de studii în domeniul compușilor macromoleculari. Sub conducerea sa, s-au elaborat multe lucrări științifice atît cu caracter fun-

damental, cît şi aplicativ. O serie de brevete de invenţie poartă semnătura sa.

Tematica unora din cercetările abordate a avut ca obiect de studiu o serie de polimeri de policondensare din clasa fenoplastelor şi poliesterilor, cu utilizare pentru peliculogene. A iniţiat şi aprofundat, de asemenea, studii privind corelaţia dintre structura unor esteri şi proprietăţile de plastifiant, în special pentru policlorură de vinil, ale acestora. A îndrumat o serie de lucrări, în vederea obţinerii de copolimerizate acrilice cu aplicabilitate în fotoelasticitate.

Calităţile sale deosebite de om de ştiinţă şi pedagog s-au îmbinat în mod armonios în prof. dr. doc. IOAN NANU şi în calitate de conducător ştiinţific al unui mare număr de doctoranzi. În această direcţie, a abordat probleme de mare importanţă pentru industria chimică românească : schimbători de ioni polimeri, plastifianţi de tip ester, copolimeri pentru adezivi, poliesteri pentru peliculogene, policondensate obţinute în suspensie etc.

Competenţa profesională, clarviziunea, cunoaşterea realităţilor din industria noastră chimică, i-au permis prof. dr. doc. IOAN NANU să fie un membru activ al consiliului profesoral al facultăţii, în care şi-a adus de asemenea un aport substanţial şi valoros.

Încetarea din viaţă a prof. dr. doc. IOAN NANU reprezintă o grea pierdere pentru învăţămîntul chimic superior timişorean. Totodată, prin dispariţia sa, industria de compuşi macromoleculari din partea de sud-vest a ţării pierde unul din specialiştii ei de seamă.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) **Fascicola 2 — 1981**

FOLOSIREA POLIELECTROLIŢILOR INDIGENI LA TRATAREA APELOR DE SUPRAFAŢĂ

Nota II. Polielectroliţi cationici

DE

V. COCHECI, ADRIANA MARTIN, ADRIANA RENGLE

Primită la redacţie: 8.04.81

Lucrarea de faţă este o continuare a cercetărilor referitoare la utilizarea polielectroliţilor indigeni anionici şi neionici la tratarea apelor de suprafaţă [1].

Polielectroliţii cationici îndeplinesc pe lîngă acţiunea de adjuvanţi şi pe aceea de coagulanţi propriu-zişi, în cazul apelor încărcate cu coloizi negativi. Capacitatea acestor polielectroliţi de a coagula organisme vii le conferă şi un caracter bactericid [2]. Se admite că polielectroliţii cationici acţionează printr-un mecanism fizic, de neutralizare a sarcinilor electrice ale coloizilor cu sarcini negative, cu ajutorul grupelor cuaternare de amoniu, avînd loc totodată micşorarea potenţialului zeta (PZ).

Literatura de specialitate semnalează că polielectroliţii au dat rezultate bune în numeroase cazuri, iar în altele s-au dovedit ineficace, datorită numeroşilor factori de care depinde acţiunea lor. Aprecierea eficienţei lor trebuie făcută numai în funcţie de tehnologia de tratare şi de caracteristicile apei.

Lucrarea de faţă îşi propune determinarea eficienţei polielectrolitului cationic de tip MEDASOL C-24 (elaborat de ICPAO Mediaş) în procesul de coagulare a unor ape de suprafaţă, prezentînd o gamă largă de turbidităţi. În acest sens s-a întreprins testarea MEDASOLULUI C-24 atît ca şi coagulant, cît şi ca adjuvant la coagularea cu sulfat de aluminiu.

Încercările experimentale de coagulare s-au efectuat după metoda Jar Test. S-a folosit un agitator mecanic cu mai multe braţe cu turaţie reglabilă de tip DEGREMONT FLH6. Probele au fost agitate rapid timp de 2 minute cu o turaţie de 220 ture/minut, iar apoi 10 minute lent cu o turaţie de 25 ture/minut. Au fost lăsate pentru sedimentare timp de 30 de minute după care s-a determinat turbiditatea reziduală. Corectarea *p*H-ului s-a efectuat cu soluţie de NaOH, respectiv de HCl de 5—30%. Doza optimă de coagulant s-a considerat aceea, pentru care turbiditatea reziduală a fost de cca. 10° SiO_2. La aceste condiţii optime s-au făcut determinări, atît asupra calităţii supernatantului urmărindu-se: turbiditatea, oxidabilitatea, potenţialul zeta (PZ), curba de sedimentare gravimetrică; cît şi asupra nămolului rezultat, stabilindu-se rezistenţa specifică şi coeficientul de compresibilitate, care exprimă cantitativ proprietăţile de filtrare ale nămolurilor, parametrii determinanţi în alegerea procedeelor de condiţionare şi deshidratare a nămolurilor.

Rezultatele obţinute la testarea polielectrolitului au fost comparate cu cele obţinute la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă.

În prima fază a studiului s-a utilizat polielectrolitul cationic MEDASOL C-24 drept coagulant, la probe de apă cu turbidități între 230—650° SiO_2. S-a lucrat cu doze cuprinse între 0 și 5,0 mg MEDASOL/dm^3 și pH=5—10, urmărindu-se ca parametru de control turbiditatea reziduală. În figurile 1, 2, 3 este redată variația turbidității funcție de doza de polielectrolit, la diferite pH=uri.

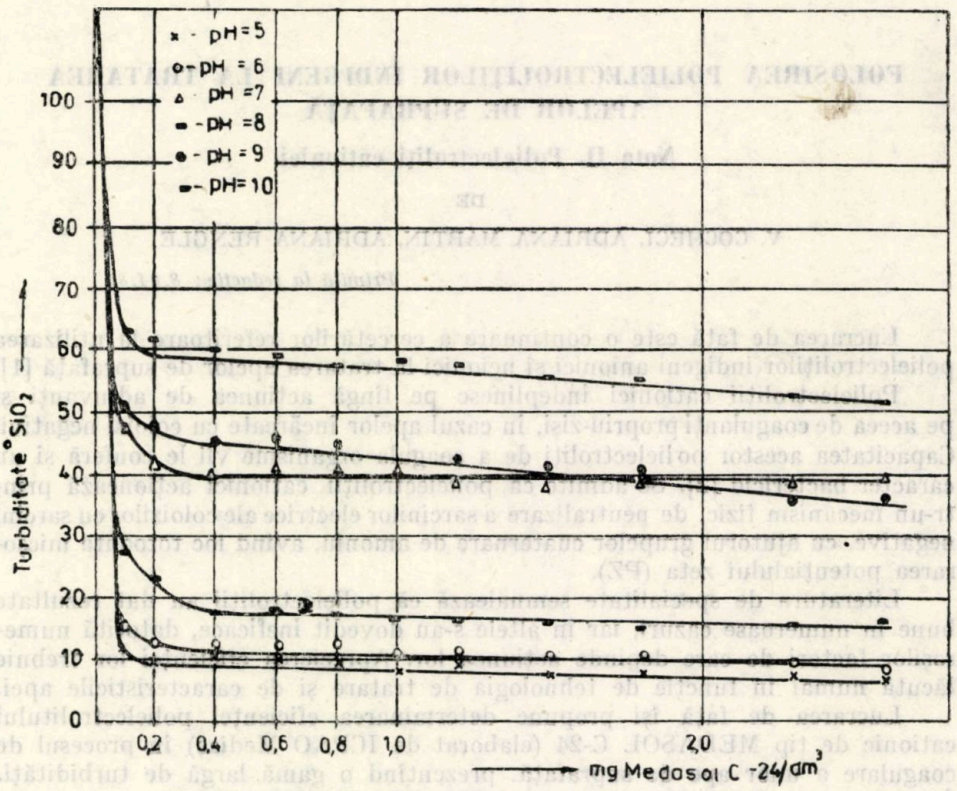


Fig. 1. Variația turbidității în funcție de doza de MEDASOL C-24 în cazul apei râului Bega cu T_i =230°SiO_2.

pH-ul optim de coagulare al polielectrolitului cationic MEDASOL C-24 prezintă două domenii : unul la pH=5—6 și altul la pH=10. În primul domeniu se obține o turbiditate reziduală cuprinsă între 4 și 10,5° SiO_2, ceea ce reprezintă un grad de reducere de 99,7—99,4%, iar la pH=10 se atinge o valoare a turbidității de 10—17° SiO_2, adică o reducere de 98—97%.

În vederea aprecierii efectului polielectrolitului cationic MEDASOL C-24 ca adjuvant, în asociere cu un coagulant propriu-zis, s-au efectuat coagulări cu doze micșorate de sulfat de aluminiu, reprezentînd 75% respectiv 50% din doza optimă și s-a variat adaosul de polielectrolit în limitele 0,00—2,00mg/dm^3. Procesul a fost condus la pH neutru.

Determinările analitice efectuate asupra supernatantului probelor corespunzătoare dozei optime de polielectrolit, s-au comparat cu cele obținute la coagularea numai cu sulfat de aluminiu la doza optimă.

Pentru toate probele de apă, tratate cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu și cu un adaos de polielectrolit corespunzător dozei optime, se

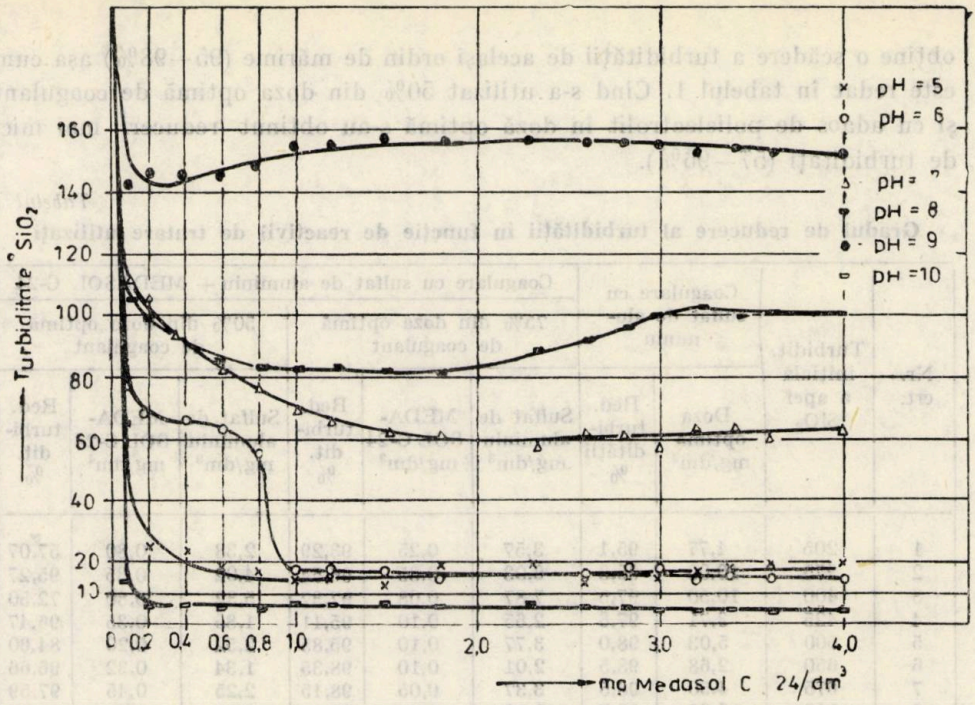


Fig. 2. Variația turbidității în funcție de doza de MEDASOL C-24 în cazul apei rîului Bega cu $T_f = 400°SiO_2$.

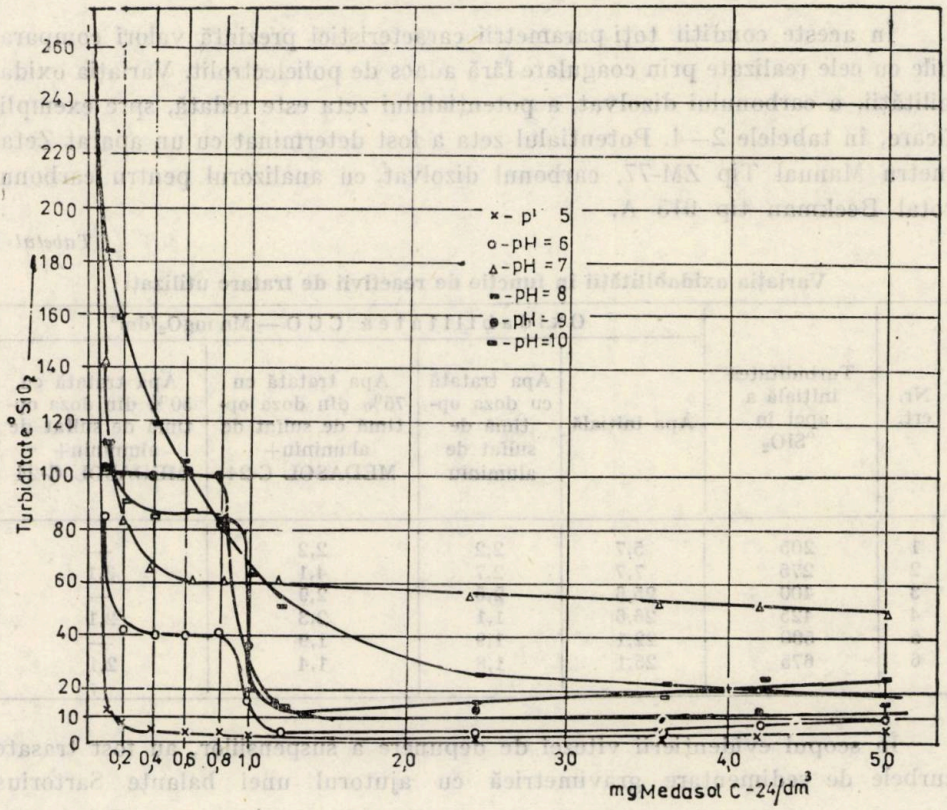


Fig. 3. Variația turbidității în funcție de doza de MEDASOL C-24 în cazul apei rîului Bega cu $T_f = 650°SiO_2$.

obține o scădere a turbidității de același ordin de mărime (95—98%) așa cum este redat în tabelul 1. Cînd s-a utilizat 50% din doza optimă de coagulant și cu adaos de polielectrolit în doză optimă s-au obținut reduceri mai mici de turbidități (57—96%).

Tabelul 1

Gradul de reducere al turbidității în funcție de reactivii de tratare utilizați

Nr. crt.	Turbidit. inițială a apei °SiO_2	Coagulare cu sulfat de aluminiu		Coagulare cu sulfat de aluminiu + MEDASOL C-24					
				75% din doza optimă de coagulant			50% din doza optimă de coagulant		
		Doza optimă mg/dm³	Red. turbidității %	Sulfat de aluminiu mg/dm³	MEDASOL C-24 mg/dm³	Red. turbidit. %	Sulfat de aluminiu mg/dm³	MEDASOL C-24 mg/dm⁴	Red. turbidit. %
1	205	4,77	95,1	3,57	0,25	93,29	2,38	0,80	57,07
2	275	10,00	96,3	6,03	0,35	96,54	4,02	0,35	95,27
3	400	10,50	97,5	7,87	0,08	97,37	5,32	0,80	72,50
4	425	3,71	97,6	2,65	0,10	95,11	1,85	0,35	96,47
5	500	5,03	98,0	3,77	0,10	95,85	2,52	0,20	84,60
6	650	2,68	98,5	2,01	0,10	98,35	1,34	0,32	96,66
7	675	4,50	98,5	3,37	0,05	98,15	2,25	0,45	97,59
8	812	16,08	98,7	12,06	0,15	90,52	8,04	1,70	92,62

În aceste condiții toți parametrii caracteristici prezintă valori comparabile cu cele realizate prin coagulare fără adaos de polielectrolit. Variația oxidabilității, a carbonului dizolvat, a potențialului zeta este redată, spre exemplificare, în tabelele 2—4. Potențialul zeta a fost determinat cu un aparat Zetametru Manual Tip ZM-77, carbonul dizolvat cu analizorul pentru carbonul total Beckman tip 915 A.

Tabelul 2

Variația oxidabilității în funcție de reactivii de tratare utilizați

Nr. crt.	Turbiditatea inițială a apei în °SiO_2	Oxidabilitatea CCO — Mn mgO_2/dm^3			
		Apa inițială	Apa tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu	Apa tratată cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu+ MEDASOL C-24	Apa tratată cu 50% din doza optimă de sulfat de aluminiu+ MEDASOL C-24
1	205	5,7	2,2	2,2	—
2	275	7,7	2,7	4,1	3,1
3	400	25,6	2,6	2,9	—
4	425	26,6	1,1	2,3	2,1
5	500	22,1	1,9	1,9	—
6	675	25,1	1,8	1,4	2,1

În scopul evidențierii vitezei de depunere a suspensiilor, au fost trasate curbele de sedimentare gravimetrică cu ajutorul unei balanțe Sartorius

Tabelul 3

Variația conținutului de carbon dizolvat în funcție de reactivii de tratare utilizați

Nr. crt.	Turbidit. inițială a apei °SiO_2	Conținutul de carbon dizolvat mg C/dm³											
		Apă inițială			Apă coagulată cu sulfat de aluminiu								
					la doza optimă			75% din doza optimă + MEDASOL C-24			50% din doza optimă + MEDASOL C-24		
		C total	C anorg.	C org.	C total	C anorg.	C org.	C total	C anorg.	C org.	C total	C anorg.	C org.
1	205	26,5	22,0	4,5	18,5	15,0	3,5	22,5	19,0	3,5	—	—	—
2	275	18,5	13,5	5,0	14,5	8,9	5,6	14,4	10,4	4,0	16,5	11,5	5,0
3	400	25,5	17,5	8,0	19,0	11,0	8,0	19,5	11,4	8,1	—	—	—
4	425	38,0	19,0	19,0	20,5	17,0	3,5	23,0	17,0	6,0	22,5	19,0	3,3
5	500	36,5	18,0	18,5	20,5	15,0	15,5	20,5	15,0	5,5	—	—	—

Tabelul 4

Variația potențialului zeta în funcție de reactivii de tratare utilizați

Nr. crt.	Turbidit. inițială a apei ° SiO_2	Potențialul zeta în mV			
		Apa inițială	Apa tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu	Apa tratată cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu + MEDASOL C-24	Apa tratată cu 50% din doza optimă de sulfat de aluminiu + MEDASOL C-24
1	205	—15,88	—15,88	—9,38	—
2	275	—11,69	—11,0	—11,20	—10,30
3	400	—13,17	—11,21	—9,45	—
4	425	—12,07	—12,00	—10,19	—11,02
5	500	—12,63	—12,53	—9,24	—
6	675	—10,65	—10,00	—10,23	—10,08

Tip 4000, atît pentru apa brută, cît și pentru probele de apă, tratate în condițiile menționate. Spre exemplificare se dau curbele din figura 4.

Din examinarea lor rezultă că la un timp de sedimentare de 10 minute se obține o depunere a suspensiilor de aproximativ de 81,7% pentru coagularea cu sulfat de aluminiu ; de 91,9% pentru coagularea cu 75% din doza de coagulant și cu adaos de polielectrolit la doza optimă ; de 90,2% pentru coagularea cu 50% din doza optimă de coagulant și cu doza optimă de polielectrolit, respectiv de 43% pentru apa netratată.

În vederea stabilirii proprietăților de filtrare ale nămolului rezultat la coagulare cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu și cu doza optimă de polielectrolit, în comparație cu cel rezultat la tratare numai cu doza optimă de sulfat de aluminiu, s-a determinat rezistența specifică a nămolului la diferite presiuni, calculîndu-se apoi coeficientul de compresibilitate a acestuia. În tabelul 5 sînt prezentate datele experimentale din care rezultă că atît nămolul obținut la coagularea cu coagulant clasic, cît și cel obținut la coagularea cu coagulant și polielectrolit au rezistență specifică convențională la coagulare de ordinul 10^{10} cm/g, ceea ce le include în categoria nămolurilor ușor filtrabile. Coeficientul de compresibilitate „s" apropiat de unitate, indică posibilitatea filtrării nămolului sub vid sau sub presiune.

Testarea toxicității polielectrolitului MEDASOL C-24 s-a efectuat în colaborare cu catedra de microbiologie a Institutului de Medicină din Timișoara

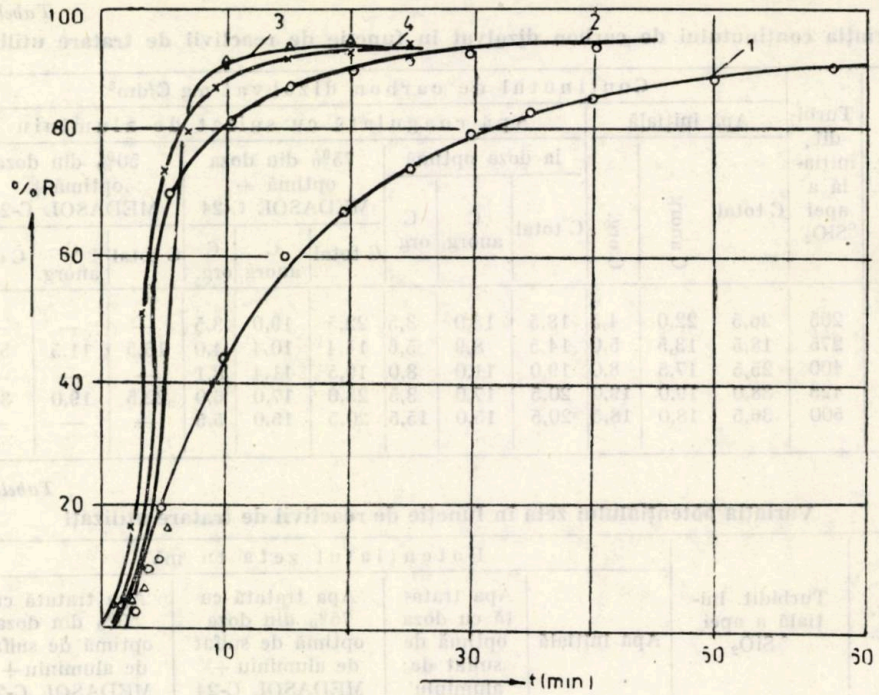


Fig. 4. Curbe de sedimentare pentru :

1 — proba de apă brută; *2* — apa tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu; *3* — apa tratată cu 75% din doza optimă de sulfat de aluminiu şi MEDASOL C-24; *4* — apa tratată cu 50% din doza optimă de sulfat de aluminiu şi MEDASOL C-24.

Tabelul 5

Variaţia coeficientului de compresibilitate în funcţie de reactivii de tratare utilizaţi

Reactivi de coagulare	Presiunea mm Hg	Viscozitatea (η 22 °C) g/cm·s	Densitatea nămolului (ρ) g/cm	Panta dreptei (b)	Rezistenţa specifică (r), cm/g	Coeficient de compresibilitate (S)
Sulfat de aluminiu la doza optimă de 5,03 mg/dm^3	180	$0{,}94685 \cdot 10^{-2}$	1,0772	0,1562	$2{,}689 \cdot 10^{10}$	1,53
	250	$0{,}94685 \cdot 10^{-2}$	1,0772	0,3080	$7{,}366 \cdot 10^{10}$	
	368	$0{,}94685 \cdot 10^{-2}$	1,0772	0,2083	$7{,}327 \cdot 10^{10}$	
	455	$0{,}94685 \cdot 10^{-2}$	1,0772	0,2500	$10{,}879 \cdot 10^{10}$	
Sulfat de aluminiu (75%) din doza optimă şi MEDASOL C-24 la doza optimă de 0,10 mg/dm^3	180	$0{,}94685 \cdot 10^{-2}$	1,06456	0,2220	$3{,}246 \cdot 10^{10}$	1,1
	250	$0{,}94685 \cdot 10^{-2}$	1,06456	0,2380	$4{,}833 \cdot 10^{10}$	
	368	$0{,}94685 \cdot 10^{-2}$	1,06456	0,2500	$7{,}469 \cdot 10^{10}$	
	455	$0{,}94685 \cdot 10^{-2}$	1,06456	0,2500	$9{,}239 \cdot 10^{10}$	

asupra unei culturi microbiene reprezentative, a şoarecilor şi asupra culturilor celulare. MEDASOL C-24 este lipsit de acţiune bacteriostatică şi acţiune asupra faunei la concentraţii mai mici de 0,05%. În concentraţie mai mică de 0,0005% polielectrolitul amintit nu are acţiune toxică nici asupra culturilor celulare.

Concluzii

Polielectrolitul cationic MEDASOL C-24, utilizat drept adjuvant de coagulare pentru probele de apă studiate, a necesitat o doză cuprinsă în domeniul 0,05–0,35 mg/dm^3, pentru a reduce doza de sulfat de aluminiu cu 25%. În aceste condiții toți parametrii caracteristici ai apei tratate prezintă valori comparabile, cu cele realizate la coagularea cu doza optimă de coagulant, fără adaos de polielectrolit.

Utilizarea polielectrolitului cationic MEDASOL C-24 ca adjuvant de coagulare are ca efect formarea rapidă a flocoanelor, urmată de o depunere cu viteze mari a acestora. Separarea lor are loc în fază de agitare lentă în maxim 3 minute, pe cînd la coagulare numai cu sulfat de aluminiu este necesar un timp mai mare pentru formarea flocoanelor, iar sedimentarea lor se face mai lent.

Prin aplicarea polielectrolitului la coagularea cu sulfat de aluminiu, se îmbunătățesc caracteristicile de filtrare a nămolului. Se obține un coeficient de compresibilitate apropiat de 1,0 care indică posibilitatea atît a filtrării sub vid, cît și sub presiune.

La folosirea unei cantități reduse de coagulant clasic și anume de 50% din doza optimă, cantitatea de polielectrolit necesară este mai mare (0,35–0,45 mg/dm^3), iar eficiența procesului este mai redusă, decît la folosirea unei cantități de coagulant de 75% din doza optimă și cu adaos de polielectrolit.

Polielectrolitul MEDASOL C-24 poate fi utilizat drept agent de coagulare propriu-zis, atît în domeniul acid, pH=5–6, cît și în domeniu bazic pH=10. În aceste condiții cantități relativ mici de polimer (0,1–0,8 mg/dm^3) permite o reducere avansată a turbidității inițiale.

Polielectrolitul MEDASOL C-24 este lipsit de acțiune bacteriostatică și de acțiune toxică asupra faunei, la concentrații mai mici de 0,05% și asupra culturilor celulare la concentrații mai mici de 0,0005%.

În cazul utilizării polielectrolitului MEDASOL C-24 ca adjuvant de coagulare se realizează o reducere cu 20% a costului de reactivi pentru coagulare, față de folosirea exclusivă a sulfatului de aluminiu, indiferent de turbiditatea inițială a apei.

BIBLIOGRAFIE

[1] Cocheci V., Martin A., Burtică G., Mâșu S., Buletin științific și tehnic IP „Traian Vuia" Timișoara nr. 1 fasc. 1, 1981

[2] Cocheci V., și colaboratorii, Bazele Tehnologiei Chimice vol. II, Litografie IP „Traian Vuia" Timișoara 1979, pg. 68

THE USE OF THE NATIVE POLYELECTROLYTES TO THE SURFACE WATERS TREATMENT

SUMMARY

Note II. Cationic Polyelectrolytes

The effectivnes of cationic polyelectrolyte, type MEDASOL C-24 to surface water coagulation, has been studied in this paper.

Polyelectrolyte type MEDASOL C-24, used as coagulation aid associated with aluminium sulphate, decreased the turbidity of the initial water with

90–98%, using the optimum polyelectrolyte dose, and 75% of the aluminium sulphate optimum dose, and decreased the turbidity with 57–97% for a diminution of the aluminium optimum dose with 50%.

The use of coagulant aid, assures the rapid formation and separation of the supernatant flocs, and permits to obtain a sludge with a small compressibility coefficient, thus increasing its treatment possibilities.

Using the polyelectrolyte type MEDASOL C-24 as coagulant agent in the best *p*H conditions, the initial water turbidity was reduced on proportion of 97–99%.

The use of cationic polyelectrolyte type MEDASOL C-24 to the surface waters treatment, improves the coagulation process and also allows an important minimizing of the classical coagulants doses.

Polyelectrolyte type MEDASOL C-24 has no bactericide and toxic action to aquatic fauna at concentrations less than 0,05% and to cellular cultures at concentrations less than 0,0005%.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) **Fascicola 2 — 1981**

CERCETĂRI ASUPRA HIDROLIZEI UNOR COAGULANŢI ANORGANICI COMPLECŞI

DE

ADRIANA MARTIN, V. COCHECI, C. BOGATU

Primită la redacţie : 8.04.81

Hidroliza agenţilor de coagulare reprezintă una din fazele determinante ale coagulării şi de aceea cercetările care se întreprind în această direcţie au o deosebită importanţă, contribuind la desfăşurarea în condiţii optime a procesului.

Reacţiile de hidroliză a sărurilor metalelor polivalente, precum şi procesele de formare a speciilor polinucleare ale produşilor de hidroliză, procese determinate în cea mai mare măsură de gradele de condensare şi de constantele de hidroliză au constituit obiectul unor studii conductometrice, potenţiometrice, cromatografice, electroforetice etc. [1], [2], [3].

Rezultatele acestor cercetări sînt uneori contradictorii. Astfel unii cercetători caracterizează hidroliza ca o reacţie foarte rapidă, alţii o consideră relativ lentă în anumite condiţii de lucru.

Coagulanţii anorganici complecşi, obţinuţi într-o gamă largă de varietăţi [4], [5], [6], prezintă faţă de coagulanţii clasici o serie de avantaje, dintre care menţionăm : ameliorarea procesului de coagulare, prin prezenţa în compoziţia acestor coagulanţi a mai multor elemente active ale procesului de coagulare (Fe^{3+}, Al^{3+}, Fe^{2+}, Ti^{4+}, Mg^{2+}, Ca^{2+} etc.), precum şi a silicei active (acizi polisilicici) ; viteză mare de sedimentare datorită prezenţei silicei active ; cîmp vast de aplicabilitate ; acţionează într-un domeniu larg de *p*H ; se obţin din deşeuri industriale, prin procedee simple şi economice, putîndu-se folosi la obţinerea lor şi acizi reziduali ; posibilitatea utilizării fără modificări a instalaţiilor existente ale staţiilor de tratare şi epurare a apelor.

Studii asupra principalelor caracteristici, a *p*H-ului optim de hidroliză şi de coagulare, precum şi a modului de acţiune al acestor coagulanţi au fost prezentate într-o serie de lucrări [7], [8].

Ţinînd seama de compoziţia foarte complexă a coagulanţilor menţionaţi, de faptul că în majoritatea cazurilor aceşti coagulanţi conţin ca elemente principale fierul şi aluminiul, lucrarea de faţă îşi propune urmărirea prin măsurători conductometrice, a unor aspecte cinetice ale hidrolizei unor amestecuri de săruri de fier şi de aluminiu, în raporturi în care aceşti ioni metalici se găsesc în coagulanţii anorganici complecşi.

În prima parte a cercetărilor s-a urmărit influenţa temperaturii, a mediului de reacţie şi a concentraţiei, asupra hidrolizei unor soluţii de sulfat feros, clorură ferică şi sulfat de aluminiu, şi în continuare influenţa acelorași parametrii asupra diferitelor amestecuri de săruri ale cationilor menţionaţi.

Lucrările au fost efectuate cu amestecuri echinormale de clorură ferică, sulfat de aluminiu şi de sulfat feros-sulfat de aluminiu, utilizîndu-se săruri

chimic pure. S-a menținut constantă concentrația unuia dintre componenții amestecului — 0,1 mval/dm^3, și în aceste soluții s-a variat concentrația celuilalt component, de la 0,1 la 0,5 mval/dm^3. Toate determinările s-au efectuat la două temperaturi, +20 °C și +3 °C. S-a folosit ca solvent apa bidistilată și soluție de bicarbonat de sodiu. Excesul de bicarbonat de sodiu față de coagulant a fost de 0,2 mval/dm^3, în toate cazurile în care s-a utilizat acest mediu de reacție.

Rezultatele obținute au fost comparate cu cele obținute cu soluțiile unor coagulanți clasici, sulfat feros și sulfat de aluminiu. Hidroliza unei sări, putînd fi oprită aproape total prin adaos de acid sau bază slabă, fără modificarea conductibilității soluției, se poate calcula gradul de hidroliză, pentru o anumită diluție, prin măsurători conductometrice. În acest scop s-a folosit relația:

$$\alpha = \frac{\lambda_v - \lambda'_v}{\lambda''_v - \lambda'_v} \qquad (1)$$

unde: α = gradul de hidroliză; λ_v = conductivitatea soluției de sare pură la diluție v; λ'_v și λ''_v = conductivitatea echivalentă a soluției de sare în prezență de acid sau bază slabă și respectiv a acidului sau bazei tari.

Determinările efectuate în apă bidistilată la 20 °C au condus la valori diferite ale gradului de hidroliză, pentru fiecare din cei trei coagulanți clasici. În figurile 1, 2 și 3 este redată variația gradului de hidroliză a clorurii ferice, sulfatului de aluminiu și a sulfatului feros, pentru diferite concentrații, la temperatura de +20 °C. După aproximativ 10–15 minute gradul de hidroliză are următoarele valori: α_{FeCl_3} = 79% ; $\alpha_{Al_2(SO_4)_3}$ = 39% ; α_{FeSO_4} = 43%.

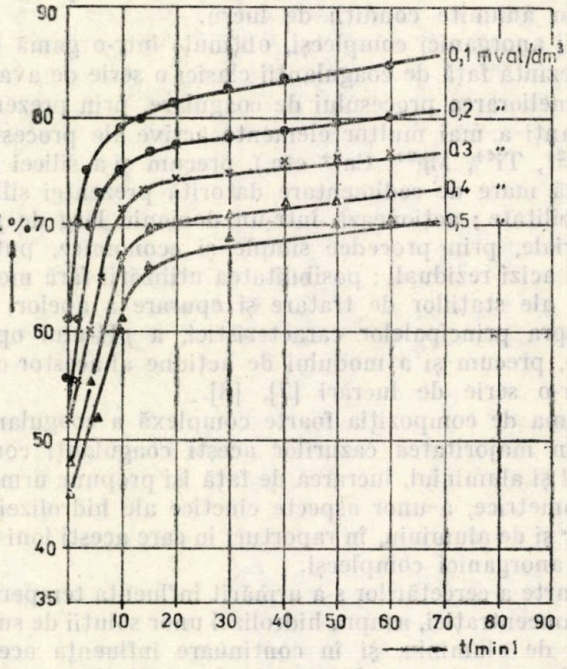


Fig. 1. Gradul de hidroliză pentru clorură ferică (0,1 ... 0,5 mval/dm^3), în apă bidistilată, la 20 °C, în funcție de timp.

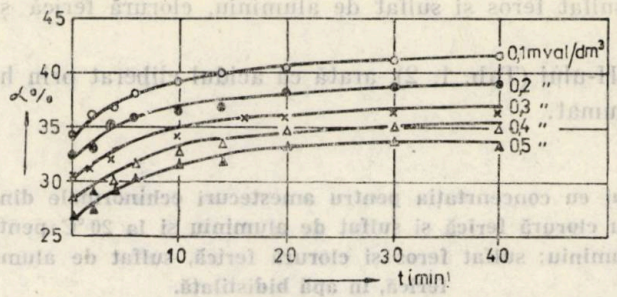


Fig. 2. Gradul de hidroliză pentru sulfat de aluminiu (0,1...0,5 mval/dm³), în apă bidistilată, la 20 °C, în funcție de timp.

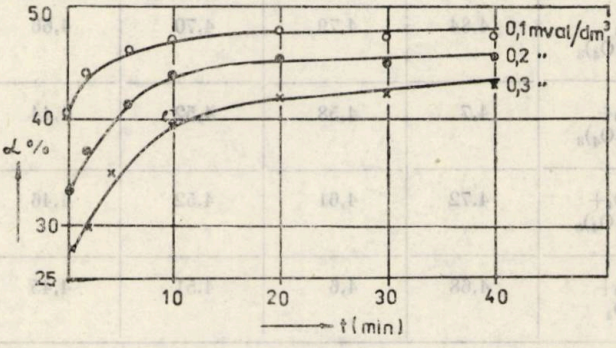


Fig. 3. Gradul de hidroliză pentru sulfat feros (0,1...0,5 mval/dm³), în apă bidistilată, la 20 °C, în funcție de timp.

Aceste valori corespund concentrației de 0,1 mval/dm³. Se observă din figurile menționate că după 60 minute, gradul de hidroliză atinge valoarea de 85% pentru clorura ferică, și doar de 43%, și de 48%, pentru sulfatul de aluminiu și respectiv sulfatul feros.

Rezultă de asemenea că variația cea mai mare a lui α cu concentrația o prezintă clorura ferică. Astfel la o variație a concentrației de 0,4 mval/dm³, $\Delta\alpha_{FeCl_3}=13\%$; $\Delta\alpha_{Al_2(SO_4)_3}=9\%$; $\Delta\alpha_{FeSO_4}=8\%$.

În continuarea cercetărilor s-au determinat valorile *p*H-ului, pentru domeniul de concentrație studiat 0,1 mval/dm³ – 0,5 mval/dm³ la +20 °C și 3 °C, în apă bidistilată, pentru clorură ferică, sulfat de aluminiu și sulfat feros (tabelul 1), precum și pentru amestecurile echinormale de clorură ferică și sulfat

Tabelul 1

Variația pH-ului cu concentrația ,la +20 °C și +3 °C pentru clorură ferică, sulfat de aluminiu, sulfat feros, în apă bidistilată.

	conc. sare	0,1 mval/dm⁴	0,2 mval/dm³	0,3 mval/dm³	0,4 mval/dm³	0,5 mval/dm³
*p*H la 20 °C	$FeCl_3$	4,7	4,6	4,52	4,46	4,41
	$Al_2(SO_4)_3$	4,72	4,62	4,53	4,47	4,42
	$FeSO_4$	4,71	4,6	4,54	4,48	4,42
*p*H la 3 °C	$FeCl_3$	4,85	4,76	4,72	4,68	4,64
	$Al_2(SO_4)_3$	4,87	4,78	4,74	4,71	4,67

de aluminiu, sulfat feros și sulfat de aluminiu, clorură ferică și sulfat feros (tabelul 2).

Valorile *p*H-ului (Tab. 1, 2), arată că acidul eliberat prin hidroliză poate fi parțial consumat.

Tabelul 2

Variația pH-ului cu concenrtația pentru amestecuri echinormale din cele 3 săruri, la +3 °C pentru clorură ferică și sulfat de aluminiu și la 20 °C pentru sulfat feros și sulfat de aluminiu; sulfat feros și clorură ferică, sulfat de aluminiu și clorură ferică, în apă bidistilată.

	conc. amest.	0,1 mval/dm³	0,2 mval/dm³	0,3 mval/dm³	0,4 mval/dm³	0,5 mval/dm³
*p*H la 3 °C	$FeCl_3$ $Al_2(SO_4)_3$	4,84	4,79	4,70	4,66	4,63
*p*H la 20 °C	$FeCl_3$+ $Al_2(SO_4)_3$	4,7	4,58	4,52	4,44	4,40
*p*H la 20 °C	$FeSO_4$+ $Al_2(SO_4)_3$	4.72	4,61	4,52	4,46	4,40
*p*H la 20 °C	$FeCl_3$+ $FeSO_4$	4,68	4,6	4,51	4,45	4,39

Deoarece *p*H-ul se modifică odată cu modificarea mediului de reacție, s-a menținut constantă temperatura de lucru la +20 °C și s-a utilizat ca mediu de reacție, în locul apei bidistilate, soluție de bicarbonat de sodiu în excesul amintit. S-a urmărit, în aceste condiții, variația gradului de hidroliză pentru clorura ferică și sulfatul de aluminiu, în domeniul concentrațiilor 0,1 mval/dm³ – 0,5 mval/dm³, în funcție de timp (Fig. 4 și 5).

Astfel pentru concentrația de 0,1 mval/dm³, în soluțiile de mai sus, după aproximativ 20 minute se obțin următoarele valori pentru gradul de hidroliză : $\alpha_{FeCl_3}=95\%$; $\alpha_{Al_2(SO_4)_3}=90\%$.

După cum se vede concentrația soluțiilor influențează în acest caz mai puțin gradul de hidroliză. Astfel o variație a concentrației de 0,4 mval/dm³ determină o variație a concentrației de $\Delta\alpha_{FeCl_3}=2,5\%$, respectiv $\Delta\alpha_{Al_2(SO_4)_3}=3,5\%$.

Pentru urmărirea influenței temperaturii asupra reacției de hidroliză, s-au efectuat în continuare, încercări în aceleași condiții, dar la +3 °C. Calculînd gradul de hidroliză pentru clorura ferică și sulfatul de aluminiu în apă bidistilată la +3 °C și după 20 minute se obțin, pentru concentrația de 0,1 mval/dm³ următoarele valori: $\alpha_{FeCl_3}=25,5\%$ și $\alpha_{Al_2(SO_4)_3}=15\%$ (Fig. 6 și 7).

Variația gradului de hidroliză cu concentrație, are valoarea cea mai mare tot pentru clorura ferică, $\Delta\alpha_{FeCl_3}=9\%$; $\Delta\alpha_{Al_2(SN_4)_3}=5,5\%$.

Influența *p*H-ului asupra gradului de hidroliză a fost pusă în evidență lucrînd în medii diferite, așa cum s-a arătat. Astfel pentru soluția de clorură ferică 0,1 mval/dm³, utilizînd în loc de apă bidistilată soluție de bicarbonat de sodiu (ΔpH = 3,5) se constată o creștere a lui α de 10% pentru temperatura

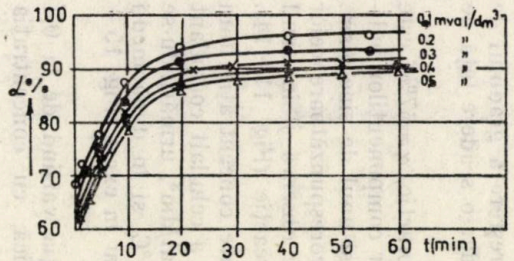


Fig. 4. Gradul de hidroliză pentru clorură ferică (0,1...0,5 mval/dm³), în soluție de bicarbonat de sodiu, la 20 °C, în funcție de timp.

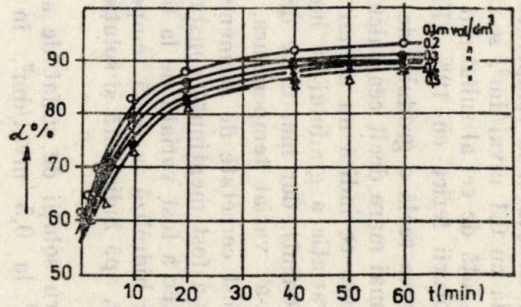


Fig. 5. Gradul de hidroliză pentru sulfat de aluminiu (0,1...0,5 mval/dm³), în soluție de bicarbonat de sodiu, la 20 °C, în funcție de timp.

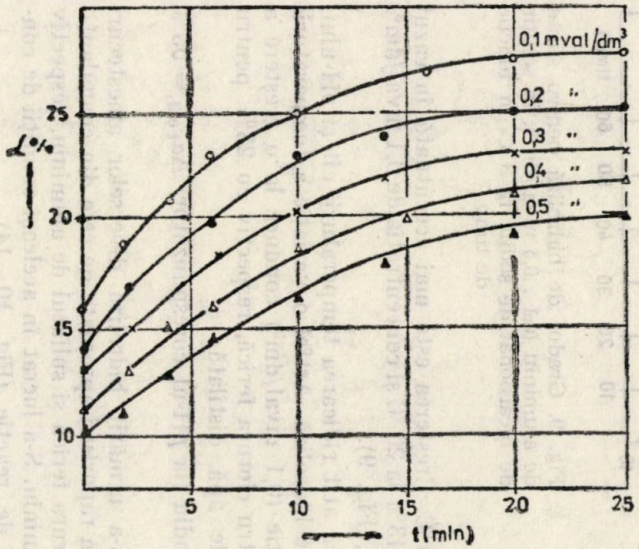


Fig. 4. Gradul de hidroliză pentru clorură ferică (0,1 . . . 0,5 mval/dm³, în soluție de bicarbonat de sodiu, 1 a20 °C, în funcție de timp.

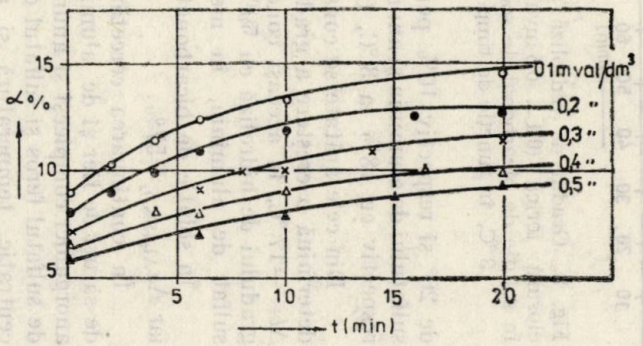


Fig. 5. Gradul de hidroliză pentru sulfat de aluminiu (0,1 . . . 0,5 mval/dm³), în soluție de bicarbonat de sodiu, la 20 °C, în funcție de timp.

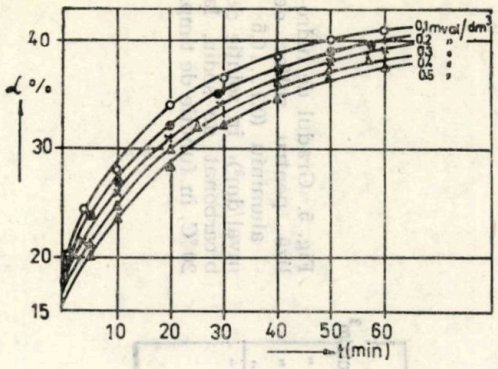


Fig. 8. Gradul de hidroliză pentru clorură ferică (0,1 . . . 0,5 mval/dm³), în soluție de bicarbonat de sodiu, la 3 °C, în funcție de timp.

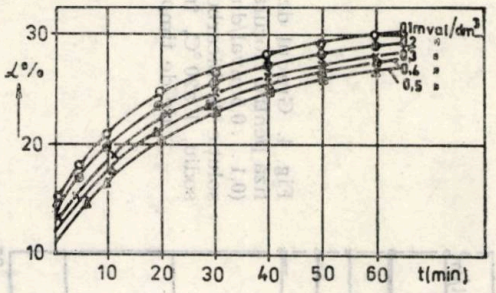


Fig. 9. Gradul de hidroliză pentru sulfat de aluminiu (0,1. . .0,5 mval/dm³), în soluție de bicarbonat de sodiu, la 3 °C, în funcție de timp.

de 20° și respectiv 10% pentru 3 °C. Creșterea este mai accentuată în cazul sulfatului de aluminiu și anume cu 43% la 20 °C și concentrația de 0,1 mval/dm³, respectiv cu 18% la 3 °C, (Fig. 8, Fig. 9).

Din cele arătate se constată că atît ridicarea temperaturii cît și *p*H-ului, determină o creștere a gradului de hidroliză. Astfel o variație a temperaturii $\Delta t = +17$ °C, la aceeași concentrație (0,1 mval/dm³) conduce la o creștere a gradului de hidroliză cu 59% pentru clorura ferică, respectiv cu 28% pentru sulfat de aluminiu, în mediu de apă distilată.

În soluție de bicarbonat de sodiu (la *p*H-ul corespunzător) $\Delta\alpha_{FeCl_3} = 53\%$ iar $\Delta\alpha_{Al_2(SN_4)_3} = 57\%$.

În continuarea cercetărilor s-a urmărit hidroliza diverselor amestecuri de săruri de fier și de aluminiu, în raporturi apropiate de cele din coagulanții anorganici complecși și anume clorura ferică și sulfatul de aluminiu, respectiv de sulfatul feros și sulfatul de aluminiu. S-a lucrat în aceleași condiții de concentrație, temperatură și mediu de reacție (Fig. 10 – 14).

În cazul amestecului echinormal de clorură ferică și sulfat de aluminiu, în apă bidistilată și la temperatura de +20 °C, pentru concentrația amestecului egală cu 0,1 mval/dm³, se constată că are loc o creștere a gradului de hidroliză, față de cel al sulfatului de aluminiu cu 22%, dar o scădere față de cel al clorurii ferice cu 19% (Fig. 10).

Valoarea reală a gradului de hidroliză determinată practic, $\alpha = 67\%$, este cu 3,5% mai mare decît cea calculată din media valorilor componenților individuali, ceea ce indică nu numai un efect cumulativ ci și unul de sinergism. Aceeași variație a gradului de hidroliză, între valorile corespunzătoare celor doi componenți, dar mai mare decît media calculată, se observă și în cazul în care s-a variat temperatura, respectiv mediul de reacție (Fig. 11 – 14).

Au fost cercetate de asemenea și amestecurile în care concentrația unui coagulant a fost menținută constantă, 0,1 mval/dm³, iar a celuilalt coagulant din amestec a fost variată de la 0,1 mval/dm³ la 0,5 mval/dm³, urmărindu-se gradul de hidroliză la două temperaturi, +20 °C și +3 °C, și în două medii de reacție, apă bidistilată și soluție de bicarbonat de sodiu în exces (Fig. 15 – – 18).

Pentru soluții de sulfat de aluminiu, cu concentrația variind de la 0,1 mval/dm³ la 0,5 mval/dm³, în soluție de clorură ferică, cu concentrația

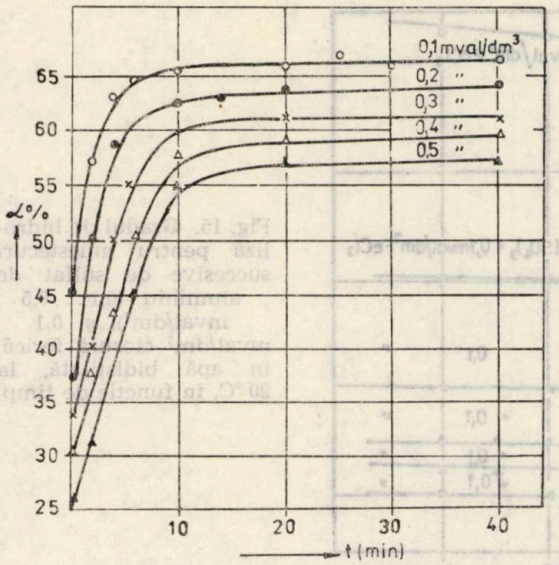


Fig 10. Gradul de hidroliză pentru amestecuri echinormale de clorură ferică şi sulfat de aluminiu (0,1...0,5 mval/dm³), în apă bidistilată, la echinormale de sulfat de aluminiu (0,1...0,5 20 °C, în funcţie de timp.

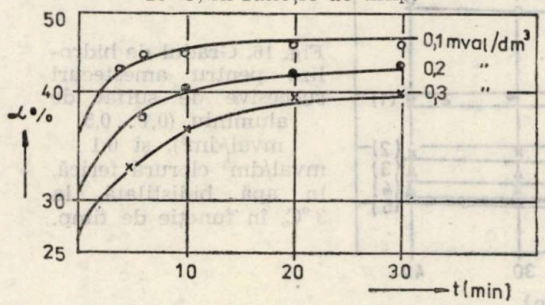
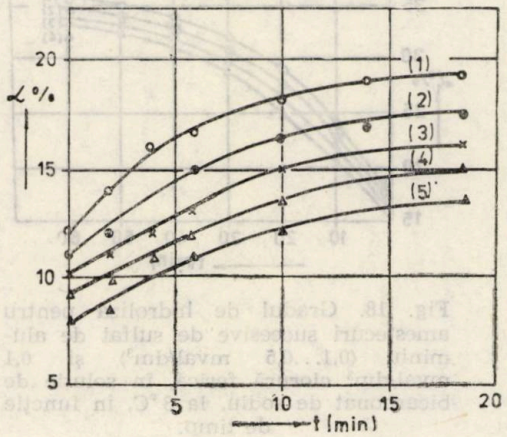


Fig. 11. Gradul de hidroliză pentru amestecuri echinormale de sulfat feros şi sulfat de aluminiu (0,1...0,5) mval/dm³), în apă bidistilată la 20 °C, în funcţie de timp.



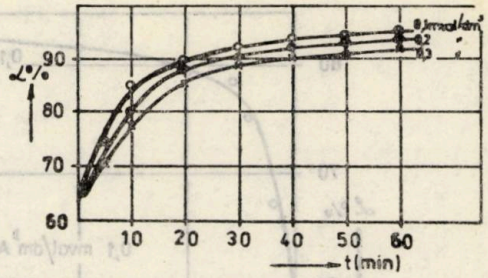


Fig. 13. Gradul de hidroliză pentru amestecuri echinormale de clorură ferică şi sulfat de aluminiu (0,1...0,5 mval/dm³), în soluţie de bicarbonat de sodiu la 20 °C, în funcţie de timp.

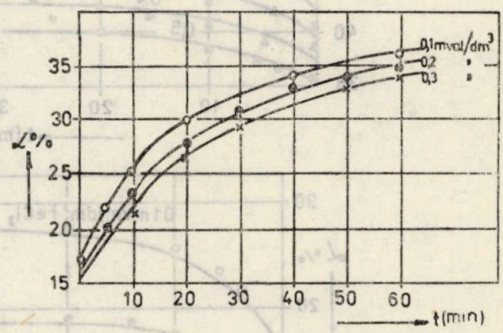


Fig. 14. Gradul de hidroliză pentru amestecuri echinormale de clorură ferică şi sulfat de aluminiu (0,1...0,5 mval/dm³), în soluţie de bicarbonat de sodiu la 3 °C, în funcţie de timp.

Fig. 12. Gradul de hidroliză amestecuri echinormale de clorură ferică şi sulfat de aluminiu (0,1...0,5 mval/dm³), în apă bidistilată, la 3 °C, funcţie de timp.

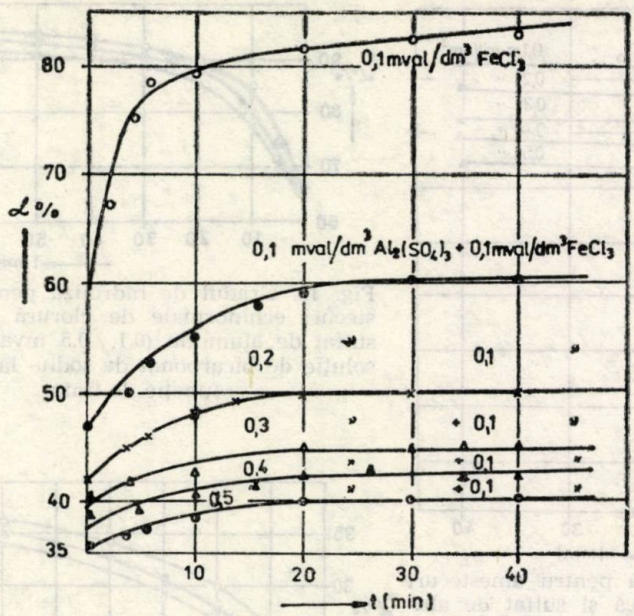


Fig. 15. Gradul de hidroliză pentru amestecuri succesive de sulfat de aluminiu (0,1 . . . 0,5 mval/dm³), și 0,1 mval/dm³ clorură ferică, în apă bidistilată, la 20 °C, în funcție de timp.

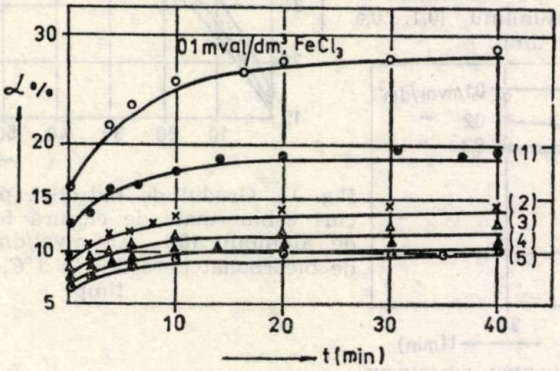


Fig. 16. Gradul de hidroliză pentru amestecuri succesive de sulfat de aluminiu (0,1 . . 0,5 mval/dm³), și 0,1 mval/dm³ clorură ferică, în apă bidistilată, la 3 °C, în funcție de timp.

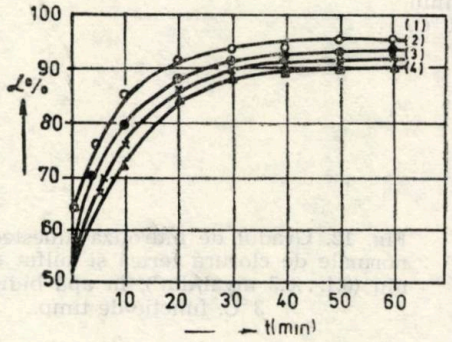


Fig. 17. Gradul de hidroliză pentru amestecuri succesive de sulfat de aluminiu (0,1. . .0,5 mval/dm³) și 0·1 mval/dm³ clorură ferică în soluție de bicarbonat de sodiu, la 20 °C, în funcție de timp.

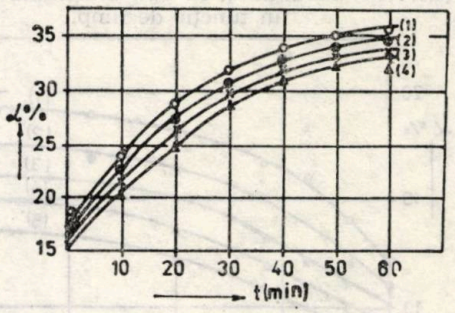


Fig. 18. Gradul de hidroliză pentru amestecuri succesive de sulfat de aluminiu (0,1. . .0,5 mval/dm³) și 0,1 mval/dm³ clorură ferică, în soluție de bicarbonat de sodiu, la 3 °C, în funcție de timp.

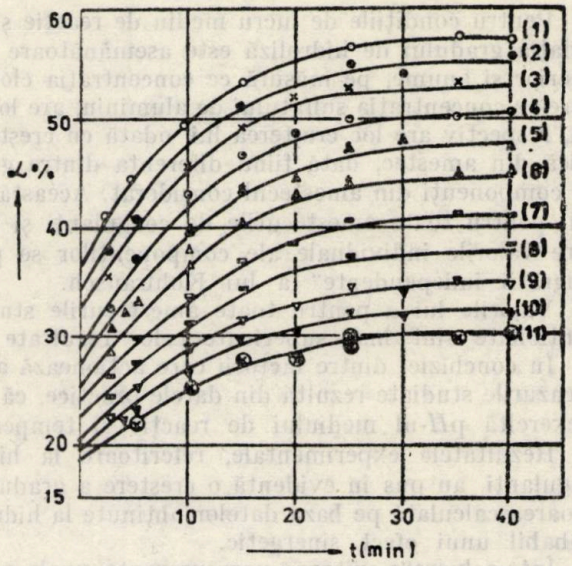


Fig. 19. Gradul de hidroliză pentru amestecuri de tipul :

(1) — 1 mval/dm³ clarură ferică+0,0 mval/dm³ sulfat de aluminiu; (2) — 0,9 mval/dm³ clorură ferică+ +0,1 mval/dm³ sulfat de aluminiu; (3) — 0,8 mval/dm³ clorură ferică+0,2 mval/dm³ sulfat de aluminiu; ... (10) — 0,1 mval/dm³ clorură ferică+ +0,9 mval/dm³ sulfat de aluminiu; (11) — 0,0 mval/dm³ clarură ferică+1 mval/dm³ sulfat de aluminiu în apă bidistilată, la 20 °C, în funcție de timp.

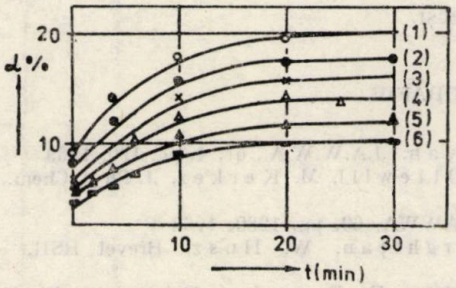


Fig. 20. Gradul de hidroliză, pentru amestecuri

1 — 1 mval/dm³ clorură ferică + 0,0 mval/dm³ sulfat de aluminiu; *2* — 0,9 mval/dm³ clorură ferică + 0,1 mval/dm³ sulfat de aluminiu; ... *6* — 0,5 mval/dm³ clorură ferică + 0,5 mval/dm³ sulfat de aluminiu în apă bidistilată, la 3 °C, în funcție de timp.

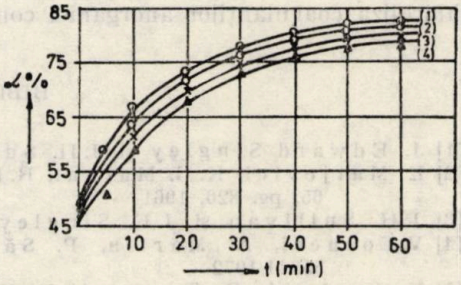
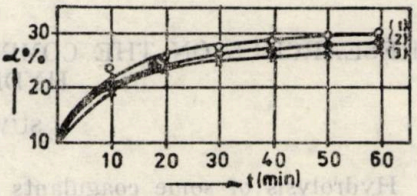


Fig. 21. Gradul de hidroliză pentru amestecuri :

1 — 1 mval/dm³ clorură ferică + 0,0 mval/dm³ sulfat de aluminiu; ... *6* — 0,5 mval/dm³ clorură ferică + 0,5 mval/dm³ sulfat de aluminiu, în soluție de bicarbonat de sodiu, la 20 °C, în funcție de timp.

Fig. 22. Gradul de hidroliză pentru amestecuri :

1 — 1 mval/dm³ clorură ferică; *2* — 0,9 mval/dm³ clorură ferică + 0,1 mval/dm³ sulfat de aluminiu; *3* — 0,8 mval/dm³ clorură ferică + 0,2 mval/dm³ sulfat de aluminiu, în soluție de bicarbonat de sodiu, la 3 °C, în funcție de timp.



de 0,1 mval/dm³, la +20 °C și în apă bidistilată, se constată că pe măsură ce concentrația de sulfat de aluminiu crește, gradul de hidroliză scade continuu de la 59% pentru o soluție cu concentrația de 0,2 mval/dm³ de coagulanți, la aproape 41% pentru soluția cu concentrația de 0,6 mval/dm³ coagulanți (Fig. 15).

Această scădere a gradului de hidroliză este valabilă și pentru celelalte condiții, temperatură și mediu de reacție (Fig. 16, 17 și 18).

În figurile 19 - 22 sînt redate rezultatele privitoare la hidroliza unor amestecuri cu concentrații variabile de sulfat de aulminiu și clorură ferică.

Pentru condițiile de lucru mediu de reacție și temperatură se constată că variația gradului de hidroliză este asemănătoare cu cea din cazurile studiate anterior și anume, pe măsură ce concentrația clorurii ferice scade în amestec și crește concentrația sulfatului de aluminiu, are loc scăderea gradului de hidroliză, respectiv are loc creșterea lui, odată cu creșterea concentrației de clorură ferică din amestec, dată fiind diferența dintre gradele de hidroliză ale celor doi componenți din amestecul considerat. Această situare a gradului de hidroliză, pentru toate amestecurile de coagulanți și în toate condițiile de lucru, între valorile individuale ale componenților se poate explica pe baza legii „migrării independente" a lui Kohlrausch.

Valorile lui α pentru toate amestecurile studiate, în diversele condiții menționate sînt însă superioate celor rezultate din calcul.

În concluzie, dintre factorii care acționează asupra gradului de hidroliză, în cazurile studiate rezultă din datele practice, că influența cea mai pregnantă o exercită p*H*-ul mediului de reacție și temperatura.

Rezultatele experimentale, referitoare la hidroliza unor amestecuri de coagulanți, au pus în evidență o creștere a gradului de hidroliză în raport cu valoarea calculată pe baza datelor obținute la hidroliza componenților, datorat probabil unui efect sinergetic.

Într-o lucrare viitoare vom prezenta unele aspecte cinetice referitoare la hidroliza coagulanților anorganici complecși.

BIBLIOGRAFIE

]1] J. Edward Singley și J.H. Sullivan, J.A.W.W.A., 61, 4, pg. 190, 1969
]2] E. Matjevici, K. G. Mathai, R. H. Ottewill, M. Kerkez, J. Phys. Chem., 65, pg. 826, 1961
[3] J. H. Sullivan și J. E. Singley, JAWWA, 60, pg. 1280, 1968
[4] V. Cocheci, A. Martin, P. Sămărghițan, W. Husz, Brevet RSR, 55844/1972
[5] V. Cocheci, R. Taubert, F. Winter, E. Retezan, Buletin științific și tehnic I.P. „Traian Vuia", Timișoara, tom XII/26, fasc. 1, pg. 83, 1967
[6] V. Cocheci, R. Taubert, A. Martin, W. Husz, Brevet RSR, nr. 56991/72
[7] V. Cocheci, Buletin I.P. „Traian Vuia" Timișoara, Seris Chimie tom 15(29), fasc. 2, pg. 177, 1970
[8] V. Cocheci, Buletin I.P. „Traian Vuia" Timișoara, tom 15(29), fasc. 2, pg. 189, 1970
[9] M. Letort, Thése, Université de Paris, 1937

RESEARCHES ON THE COMPLEX INORGANIC COAGULANTS HYDROLYSIS

SUMMARY

Hydrolysis of some coagulants mixture was studied in this paper, and the influence of temperature, concentration and *p*H on the hydrolysis degree was established. The experimental rezults, showed an increase of hydrolysis degree, comparatively with calculated value of experimental dates obtained on the basis of individual components hydrolysis, thus demonstrating a cumulative effect.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara
SERIA CHIMIE
Tom 26 (40) **Fascicola 2 — 1981**

VALORIFICAREA CA PĂMÎNT DECOLORANT A REZIDUULUI RĂMAS DUPĂ EXTRAGEREA MAGNEZIULUI DIN SERPENTINE

DE

P. TRIBUNESCU, OLGA GOGU

Primită la redacţie: 15.04.81

Ţinînd seama de necesităţile tot mai mari de pămînturi decolorante, cerute în special de industria uleiurilor minerale şi a celor vegetale, în continuarea studiilor referitoare la valorificarea serpentinelor indigene [1—7], în prezenta notă se prezintă rezultatele obţinute cu privire la proprietăţile adsorbante ale reziduului rămas după extragerea, din serpentine, a magneziului prin solubilizare cu CO_2, în soluţie apoasă.

Formarea, în cursul tratamentului termic al serpentinului, a unei faze intermediare, cu reactivitate chimică mărită, urmată de extragerea, prin solubilizare, a magneziului, duce la formarea unei cantităţi de silice liberă, cu mare capacitate de adsorbţie. Pe de altă parte, modificările texturale rezultate prin separarea magneziului se manifestă prin creşterea porozităţii materialului, respectiv creşterea suprafeţei de adsorbţie. Proceslee descrise conferă reziduului rămas, după extragerea magneziului, proprietăţile specifice pămînturilor decolorante.

În scopul utilizării ca pămînturi decolorante a unor serpentine provenite din diverse zăcăminte din ţară, s-au efectuat o serie de studii, ale căror rezultate sînt publicate [8, 9, 10], în schimb nu au mai fost studiate proprietăţile adsorbante a reziduului arătat anterior. Studiul proprietăţilor adsorbante a acestui reziduu prezintă interes practic, întrucît utilizarea lui ca adsorbant contribuie la creşterea eficacităţii economice a procesului de extracţie a magneziului.

Partea experimentală

În vederea stabilirii puterii decolorante a reziduului s-a lucrat cu trei serii de probe şi anume reziduul luat ca atare, precum şi activat acid cu HCl şi H_2SO_4.

Pentru îndepărtarea apei fixate în procsul de extracţie al magneziului respectiv al activării, toate probele au fost supuse unui tratament termic, timp de două ore, la temperaturi cuprinse între 110 şi 450 °C.

Activarea cu HCl s-a efectuat conform STAS 7431-66, prin fierberea materialului trecut prin sita 02, cu HCl 33%, plus cantitatea dublă de apă, într-un erlenmeyer cu refrigerent ascendent, timp de 3 ore, urmată de filtrare şi spălare cu apă pînă la neutralitate.

În lipsa unor prevederi standardizate, referitoare la activarea cu H_2SO_4, s-a procedat conform unei indicaţii din literatură [10]. Astfel reziduul s-a fiert

cu H_2SO_4 10%, luat în proporţia reziduu : soluţie H_2SO_4=1 : 3. După 2 ore de fierbere soluţia s-a diluat cu o cantitate dublă de apă, continuînd fierberea încă o oră. După filtrare reziduul s-a spălat pînă la îndepărtarea ionilor SO_4^{2-}.

După tratamentul termic, materialele au fost din nou trecute prin sita 02, pentru omogenizare. Capacitatea adsorbantă s-a urmărit pe ulei nerafinat 412, fracţiunea IV, în prealabil degudronat cu H_2SO_4 – conform STAS 1932-69. Decolorarea uleiului s-a făcut prin agitare cu proba, în condiţiile şi cantităţile prevăzute de standardul menţionat.

În vederea determinării puterii decolorante a probelor, s-au măsurat – luînd ca probă de referinţă apa distilată :

– extincţia uleiului nedecolorat : E_n

– extincţia uleiului decolorat de probă : E_p

– extincţia uleiului decolorat cu „Sondafin" ca etalon : E_e.

Măsurătorile s-au efectuat la un spectrofotometru Spelko la lungimea de undă de 550 nm.

Cu valorile extincţiei s-a calculat puterea decolorantă, folosindu-se relaţia :

$$\frac{E_n - E_p}{E_n - E_e} \cdot 100.$$

Datele privitoare la puterea decolorantă a diferitelor probe sînt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Temperatura de tratare	Puterea decolorantă %		
	Reziduu neactiv	Activat cu HCl	Activat cu H_2SO_4
110	100	118	139
150	93	111	111
200	71	111	118
250	71	110	120
300	95	100	120
350	100	100	120
400	100	100	120
450	120	100	125

Din datele tabelului 1 se observă că puterea decolorantă variază de la o categorie de material la alta, după cum la fiecare categorie aceasta variază şi cu temperatura. Din punct de vedere practic prezintă interes faptul că probele uscate la 110 °C au capacitate maximă de adsorbţie, deci încălzirea la temperaturi superioare pe lîngă că nu duce la ʌariaţii spectaculoase ale puterii

de decolorare, determină chiar o scădere a acesteia. O creştere totuşi sensibilă a acestei proprietăţi se constată la probele activate cu acid sulfuric, unde pentru 110 °C, puterea decolorantă este egală cu 139 faţă de 100 la reziduul neactivat a cărui putere decolorantă este identică cu cea a sondafinului.

Pentru explicarea variaţiei puterii decolorante cu temperatura de calcinare a probelor, asupra probelor neactivate s-au efectuare şi determinări termogravimetrice. În figura 1 sînt reprezentate curbele ATG, ATD şi TG pentru reziduul neactivat şi uscat la 110 °C. Curba TG arată că apa reţinută se pierde în intervalul 100–450 °C, de unde reiese că toate probele supuse tratamentului termic sub această temperatură mai conţin încă apă adsorbită. Cantitatea totală de apă eliminată între 100 şi 450 °C corespunde la 11,16%.

În derivatogramă se evidenţiază două efecte endoterme şi unul exoterm.

Efectul exoterm corespunde formării forsteritului din serpentinul rămas parţial nedescompus, în cursul primei calcinări la 650 °C.

Primul efect endoterm, cu maximul la 180 °C corespunde eliminării apei adsorbite iar cel de al doilea, apei hidroxilice din serpentinul rămas nedescompus.

Corelînd variaţia puterii decolorante cu datele din derivatograma reziduului (figura 1) se observă că scăderea puterii decolorante coincide cu eliminarea apei adsorbite. Această comportare este în contradicţie cu comportarea pămînturilor decolorante, la care puterea de decolorare depinde alături de gradul lor de dispersie şi de valoarea „suprafeţei interne" active, care creşte odată cu eliminarea apei de adsorbţie şi zeolitice. Astfel tratamentul „D-H-D" (deshidratare – hidratare – deshidratare), aplicat în vederea creşterii capacităţii de adsorbţie a unor talcuri şi argile, se bazează tocmai pe formarea unor structuri mai afînate, cu suprafaţă internă de adsorbţie crescută [11].

Neconcordanţa rezultatelor obţinute cu considerentele expuse mai sus, se pot explica prin modificările structurale specifice reziduului, concomitent cu creşterea temperaturii şi respectiv, eliminarea apei.

În baza rezultatelor obţinute rezultă recomandarea utilizării ca pămînt decolorant a reziduului neactivat sau a celui activat cu H_2SO_4, uscate la 110 °C.

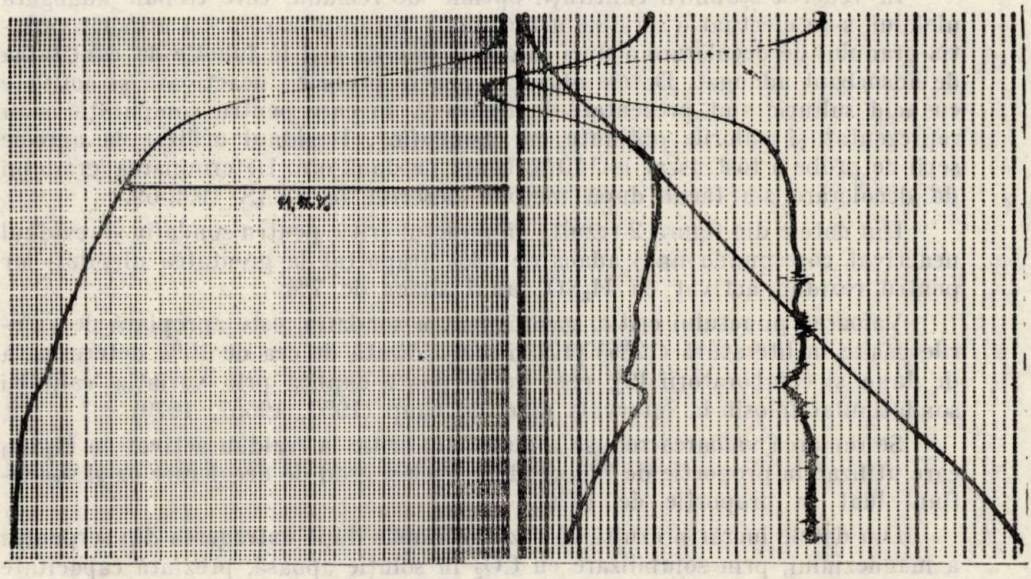


Fig. 1. Derivatograma reziduului neactivat.

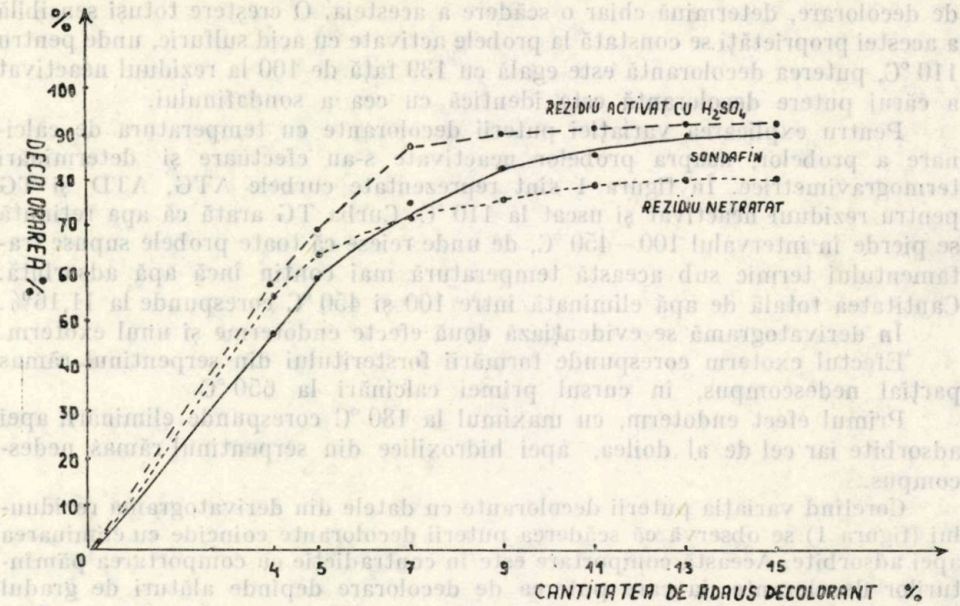


Fig. 2. Variația gradului de decolorare în funcție de cantitatea adăugată.

Nu se recomandă activarea cu HCl, nici tratamentul termic la temperatur mai ridicate față de 110 °C, deoarece determină scăderea puterii decolorante.

Decolorarea uleiurilor cu pămînt decolorant se bazează pe procesul de adsorbție, care este un proces reversibil, deci duce la stabilirea unei stări de echilibru. Ca urmare gradul de decolorare crește cu cantitatea de adsorbant adăugat numai pînă la o anumită limită, peste care, adaosul de adsorbant nu duce la creșterea gradului de decolorare.

În vederea stabilirii cantității optime de reziduu, care trebuie adăugată uleiului, s-au efectuat o serie de determinări în cadrul cărora s-a urmărit variația gradului de decolorare a unei cantități fixe de ulei în funcție de cantitatea de adsorbant adăugat. Datele obținute pentru probele: neactivate și activate cu acid sulfuric sînt prezentate în figura 2, în care pentru comparație s-au reprezentat și valorile obținute cu „Sondafin". Reziduul utilizat în ambele serii de probe a fost uscat la 110 °C timp de două ore. Determinarea gradului de decolorare s-a făcut după metoda descrisă în STAS 1932-69.

Din datele din figura 2 rezultă că punctul critic pentru sondafin și reziduul neactivat corespunde unui adaos de 13% (raportat la greutatea uleiului) iar pentru reziduu activat cu H_2SO_4 unui adaos de 7%.

Valoarea punctului critic, găsită pentru sondafin, este apropiată de valorile găsite în literatură (12%) [12] și mai ridicată de cea de 10% determinată de Ianu și colaboratorii [9], ceea ce se poate explica prin variația calității sondafinului folosit la intervale mari de timp (1952, 19657, 1979).

Se remarcă valoarea redusă a punctului critic la reziduu activat cu H_2SO_4 care utilizat în proporție de 7% produce același grad de decolorare ca și sondafinul luat în proporție de 13%.

Din datele lucrării rezultă că reziduu rămas după extragerea din serpentin a magneziului, prin solubilizare cu CO_2 în soluție apoasă, prezintă capacitate de adsorbție ridicată și ca atare poate fi utilizat ca pămînt decolorant. Puterea

decolorantă, obținută pentru reziduu neactivat, este egală cu a sondafinului, în timp ce reziduu activat cu H_2SO_4 are o putere decolorantă superioară sondafinului.

BIBLIOGRAFIE

[1] Drăgulescu C., Tribunescu P., Gogu Olga: Bul. Ştiinţ. şi Tehnic al I.P.T., 1964 [9] 23 fasc. 1, p. 29.
[2] Drăgulescu C., Gogu Olga, Tribunescu P.: Bul. Ştiinţ şi Tehnic al I.P.T, 1966 [11] 25 fasc. 1, p. 81.
[3] Drăgulescu C., Gogu Olga, Tribunescu P.: Bul. Ştiinţ. şi Tehnic al I.P.T., 1966 [11], 25 fasc. 2, p. 437.
[4] Drăgulescu C., Tribunescu P., Gogu Olga: Bul. Ştiinţ şi Tehnic al I.P.T., 1970 [15], 29 fasc. 1, p. 15.
[5] Drăgulescu C., Tribunescu P., Gogu Olga: Revue Roumaine de Chimie, 1972, [12], 9, p. 1517.
[6] Gogu Olga, Tribunescu P.: Bul. Ştiinţ. şi Tehnic al I.P.T.V.T., 1979, [24], 38, fas. 2 p. 19.
[7] Gogu Olga, Tribunescu Petru: Bul. Ştiinţ şi Tehnic, 1980, [25], 39, fas. 1, p. 21.
[8] O. Creangă: Revista Chimie, 1956 [7], nr. 6, p. 349.
[9] Ianu A., Totoescu O.: Rev. Chim., 1957 [8], nr. 3, p. 154.
[10] Sinianschi V., Gerghel L.: Rev. Chim., 1951 [2], nr. 8, p. 19.
[11] Girgis B. S.: Trans. and J. Brit. Ceram. Soc., 1975 [74], nr. 4, p. 135.
[12] Ababi V., Silvian S., Golgotin T.: Rev. chim. ASIT, 1952, nr. 1—2, p. 4

ОСВОЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ОТБЕЛИВАЮЩЕИ ЗЕМЛИ ОСАДКА ПОЛУЧЕННОГО ПОСЛЕ ЭКСТРАКЦИИ МАГНИЬ

РЕЗЮМЕ

В работе устанавливается отбеливающая сила осадка полученного после экстракции магния из серпентина, путём растворимости с CO_2 в водном растворе.

Ввиду указаной цели, авторы работали с образцами реактивированного и активированного осадка с H_2SO_4 соответственно HCl.

С целью выявления влияния температуры прокаливания на отбеливающую силу, образцы прокаливались в интервале 100—450° C.

Реактивированный осадок и просушенный при температуре 110° C представляет собой отбеливающий порошок, идентичный с сондафином, в то время как осадок активированный с H_2SO_4 представляет более высокие значения.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) **Fascicola 2 — 1981**

CERCETĂRI ASUPRA PROCESULUI DE OBŢINERE A AZOTATULUI DE AMONIU DIN AZOTAT DE CALCIU

DE

A. IOVI, C. HAIDUC, G. PÂRLEA ŞI MARIA PÂRLEA

Primită la redacţie: 24.04.81

În procesul de obţinere a îngrăşămintelor complexe — nitrofosfaţi rezultă ca produs secundar azotat de calciu, care se prelucrează în azotat de amoniu.

Prelucrarea azotatului de calciu în azotat de amoniu este un proces complex şi are la bază reacţia [1]:

$$Ca(NO_3)_2 + (NH_4)_2CO_3 = 2NH_4NO_3 + CaCO_3$$

În soluţii concentrate reacţia este foarte rapidă. După filtrarea şi spălarea carbonatului de calciu rezultă o soluţie de azotat de amoniu (cca 65%), care se poate prelucra, fie direct în produs finit solid, fie recirculată în procesul de obţinere a nitrofosfaţilor, în vederea asigurării unui raport $N : P_2O_5$ mai ridicat [2, 3].

Condiţiile optime ale procesului de transformare a azotatului de calciu în azotat de amoniu trebuie să asigure, pe de o parte, legarea totală a calciului din sistem în carbonat de calciu, iar, pe de altă parte, obţinerea unor cristale de carbonat de calciu uşor de filtrat şi de spălat.

În literatura de specialitate nu sînt date referitoare la realizarea condiţiilor optime ale acestui proces. Ca atare, s-a pus problema studierii procesului de prelucrare a azotatului de calciu în azotat de amoniu, în vederea stabilirii regimului optim al acestuia.

Cercetările de laborator au urmărit influenţa conţinutului de P_2O_5 şi acid azotic, din azotatul de calciu, asupra procesului de prelucrare a acestuia în azotat de amoniu.

În studiile efectuate s-au utilizat soluţii de azotat de calciu (15,1% Ca) cu conţinut variabil de P_2O_5(P) şi de acid azotic (la conţinutul de fosfor constant) şi soluţie de carbonatare cu conţinut determinat de azotat de amoniu, carbonat de amoniu şi amoniac, astfel încît în masa de reacţie la începutul procesului să avem raportul $Ca : CO_2 : NH_3 = 1 : 1{,}2 : 1{,}3$.

Pentru obţinerea soluţiilor s-au utilizat substanţe chimic pure: azotat de calciu $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, acid azotic de 67%, acid fosforic de 85%, azotat de amoniu, carbonat de amoniu, amoniadc în soluţie (~25%), respectiv amoniac gazos.

Modul de lucru a fost următorul: la un volum bine determinat de soluţie de azotat de calciu de o anumită concentraţie cu conţinut bine definit în fosfor, respectiv fosfor şi acid azotic, s-a adăugat soluţia de carbonatare în proporţie dată de raportul necesar $Ca : CO_2 : NH_3$. Într-un vas închis, amestecul reactant s-a menţinut sub continuă agitare, timp de o oră, la temperatura constantă

(65 °C), menținută cu ajutorul ultratermostatului de tip U_{10}. Apoi masa de reacție s-a răcit la temperatura mediului ambiant, s-au separat fazele lichidă și solidă (carbonat de calciu) prin filtrare la vid. Cele două faze au fost supuse unui studiu complex (determinarea *p*H-ului soluției, determinarea conținutului în P și Ca^{+2}, analiză roetgenografică și termogravimetrică).

Pentru măsurarea *p*H-ului soluției, rezultate în urma procesului de transformare, s-a folosit *p*H-metrul de tip MV-84.

Conținutul în fosfor al azotatului de calciu, respectiv în soluții, s-a determinat prin metoda complexonometrică (titrare cu $MgCl_2$ în prezența de eriocrom T) și prin metoda spectrocolorimetrică (cu molibdat de amoniu), utilizînd un SPEKOL-50.

Conținutul în Ca^{2+} al azotatului de calciu și al soluțiilor s-a determinat prin metoda complexonometrică (cu EDTA în prezență de eriocrom T).

Conținutul în azot s-a determinat prin metoda Kjeldahl.

Pentru determinarea compoziției de fază a carbonatului de calciu s-a utilizat metoda roentgenografică, folosind un difractometru TUR M-61 cu radiația K_α Cu și metoda termogravimetrică, utilizînd un derivatograf de tip Erdely-Paulik-Paulik.

Influența conținutului de fosfor. Datele experimentale asupra influenței conținutului de fosfor din azotatul de calciu asupra procesului de transformare a azotatului de calciu în azotat de amoniu sînt prezentate în tabela 1.

Tabelul 1

Influența conținutului de fosfor din azotatul de calciu asupra procesului de transformare

Nr. probei	Conținutul de P, %		Conținutul de calciu în soluție	*p*H-ul soluției după transformare
	în azotatul de calciu	în soluție după transformare		
1	0	0	0	6,25
2	0,1	0	0	6,15
3	0,2	0	0	6,07
4	0,5	0	0	6,07
5	1,0	0	0	6,4
6	1,5	0	0	6,25

În intervalul studiat de concentrație a fosforului (0 – 1,5% față de azotat), în condițiile procesului, întreaga cantitate de fosfor se află în faza solidă, legat în formă de fosfat dicalcic. De asemenea întreaga cantitate de calciu din sistem a trecut în faza solidă. *p*H-ul fazei lichide, rezultate în urma procesului de transformare, are valori $pH > 6$.

Influența conținutului de acid azotic. Datele experimentale privind influența concentrației acidului azotic din azotatul de calciu asupra procesului de transformare a azotatului de calciu în azotat de amoniu sînt prezentate în tabela 2.

Se constată că la valori ale *p*H-ului fazei lichide (după terminarea procesului de transformare) $pH > 6,25$ tot fosforul trece în faza solidă, iar la $pH < 6,25$ în faza lichidă mai rămîne fosfor în concentrație mică, dar care se mărește odată cu micșorarea *p*H-ului. Ca atare cu cît conținutul în acid azotic al azotatului de calciu este mai mare, cu atît este necesar un conținut mai ridicat al amoniacului în masa de reacție, respectiv raportul dat $Ca : NH_3$ din soluție nu mai corespunde condițiilor de precipitare totală a fosforului.

Recircularea unei părți din astfel de soluție de azotat de amoniu la obținerea soluției de carbonatare, în prezența urmelor de Ca^{2+} și la $pH \sim 9$, deter-

Tabela 2

Influența conținutului de acid azotic din azotatul de calciu asupra procesului de transformare, la conținut de 0,1% P în azotatul de calciu

Nr. probei	Conținut de HNO_3 în azotatul de calciu, %	Conținut în soluție după transformare		*p*H-ul soluției după transformare
		P, mg/l	Ca	
1	1	0	0	6,4
2	3	0	0	6,4
3	5	0	0	6,25
4	7	0	0	6,25
5	1	0	0	6,25
6	3	0,63	0	6,07
7	5	15,4	0	5,09
8	7	30	0	5,8

mină formarea în coloana de carbonatare a hidroxilapatitei $Ca_5(PO_4)_3OH$, produs coloidal, care duce la colmatarea umpluturii coloanei. Ca atare în cazul raportului dat $Ca : CO_2 : NH_3 = 1 : 1,2 : 1,3$ este indicat ca azotatul de calciu să aibă un conținut cît mai mic în acid azotic (sub 3%).

În intervalul studiat de concentrație a acidului azotic (0—7% față de azotat), în condițiile de lucru, întreaga cantitate de Ca^{2+} trece în fază solidă.

Utilizarea amoniacului gazos la neutralizarea directă a acidului azotic din azotatul de calciu, a permis să se obțină o fază lichidă, după terminarea procesului de transformare, cu un *p*H pînă la cca 9.

Cercetările au arătat că la un *p*H>6,25, al fazei lichide, după terminarea procesului, întrega cantitate de P_2O_5 din sistem trece în fază solidă, alături de carbonatul de calciu. La *p*H>8, rezultă un precipitat de carbonat de calciu greu filtrabil. Aceasta se datorește probabil, pe de o parte, creării unui grad mare de suprasaturare a soluției, ceea ce determină apariția unui număr sporit de centri de cristalizare, iar, pe de altă parte, transformării P_2O_5 din azotatul de calciu, în hidroxilapatită, produs coloidal. Pentru a obține cristale de carbonat de calciu ușor filtrabile, este necesar ca *p*H-ul soluției finale să fie 6,5—7,5. Pentru a evita pierderile de fosfor, odată cu carbonatul de calciu, este indicat ca azotatul de calciu să aibă un conținut cît mai redus în fosfor (0,1—0,15%).

La un raport dat, în sistem $Ca : CO_2 : NH_3 = 1 : 1,2 : 1,3$, conținutul de acid azotic al azotatului de calciu nu trebuie să depășească valoarea de 3%. La concentrații mai mari ale acidului azotic scade *p*H-ul soluției finale (*p*H<6), iar o parte din fosfor și din calciu va trece în soluție, înrăutățind condițiile fazelor următoare ale procesului. Pentru a evita aceasta, în cazul unui conținut ridicat în acid azotic, se impune modificarea raportului $Ca : CO_2 : NH_3$ din sistem, în sensul creșterii conținutului de amoniac, cu scopul realizării *p*H-ului optim al soluției finale. Eficiența procesului ar fi mai ridicată dacă s-ar realiza o neutralizare prealabilă a acidului azotic din azotatul de calciu.

Pentru evitarea conținutului ridicat în P_2O_5 sau acid azotic, al azotatului de calciu, este necesar să se realizeze condițiile optime ale procesului de filtrare și spălare a azotatului de calciu cristalizat (grosimea corespunzătoare a stratului de cristale, vidul corespunzător la filtru, dispersarea uniformă a agentului de spălare pe întreaga suprafață filtrantă etc.).

Menţiunerea condiţiilor optime ale procesului (raport optim Ca : CO_2 : NH_3 în masa de reacţie, temperatura, timpul optim de staţionare în reactor a masei de reacţie, *p*H-ul soluţiei finale etc.) determină o transformare totală a azotatului de calciu în azotat de amoniu, realizîndu-se în acelaşi timp obţinerea unor cristale de carbonat de calciu uşor de filtrat.

Studiile roentgenografice efectuate asupra fazei solide rezultate în proces, au pus în evidenţă exclusiv carbonatul de calciu. Fosfatul dicalcic din faza solidă, fiind într-o proporţie mică sub limita de precizie a metodei, nu a putut fi pus în evidenţă. Din roentghenograme a rezultat de asemenea domeniul de formare a cristalelor de carbonat de calciu de dimensiuni optime. Aceasta corespunde unui *p*H al soluţiei cuprins între 6,5 şi 7,5, fiind în concordanţă cu observaţiile făcute la filtrarea precipitatului.

Studiile termogravimetrice şi termice diferenţiale efectuate asupra fazei solide, respectiv curbele termogravimetrice (TG) şi termice diferenţiale (DTA) obţinute, au pus în evidenţă existenţa unui singur proces de descompunere, care începe la cca. 700 °C şi se termina la 980 °C. Acest proces din intervalul de temperatură amintit corespunde exclusiv descompunerii carbonatului de calciu, după cum rezultă şi din calculele efectuate după termograme.

Existenţa fosfatului de calciu în carbonat nu a fost pusă în evidenţă, datorită conţinutului foarte mic al acestuia.

Concluzii

Cercetările efectuate asupra prelucrării azotatului de calciu în azotat de amoniu au evidenţiat faptul că la un raport dat Ca : CO_2 : NH_3 = 1 : 1,2 : 1,3 al sistemului, se obţine transformarea totală a calciului în carbonat şi cristale de carbonat de calciu, uşor filtrabile, în condiţiile realizării, în soluţia finală, a unui *p*H = 6,5 – 7,5.

Pentru a evita pierderile de fosfor cu carbonatul de calciu, conţinutul fosforului în azotatul de calciu trebuie să fie cît mai mic (0,1 – 0,15%). Pentru realizarea condiţiilor optime de prelucrare, conţinutul acidului azotic în azotatul de calciu trebuie să fie sub 3%.

Conţinutul ridicat în P_2O_5 sau acid azotic al azotatului de calciu se poate evita prin asigurarea condiţiilor optime ale procesului de filtrare şi spălare a azotatului de calciu cristalizat.

Datele experimentale obţinute pot fi utilizate pentru conducerea, în condiţii optime, a procesului tehnologic de obţinere industrială a azotatului de amoniu din azotat de calciu.

BIBLIOGRAFIE

1. A. Iovi, Tehnologia îngrăşămintelor minerale, Ed. didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1977
2. * * * Inf. Chim., nr. 121, 99 (1973)
3. * * * Chem. Proces Eng. 53, nr. 7, 42 (1972)

RESEARCHES WITH RESPECT TO THE PREPARATION OF AMMONIUM NITRATE FROM CALCIUM NITRATE

SUMMARY

The paper presents the laboratory researches with respect to the preparation of ammonium nitrate from calcium nitrate. The influence of the P_2O_5 and nitric-acid-content in the calcium nitrate is given the preparation process of the ammonium nitrate from the calcium nitrate through the treatment with ammnoium carbonate.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) Fascicola 2 — 1981

CINETICA HIDROLIZEI UNOR COAGULANŢI ANORGANICI COMPLECŞI

DE

ADRIANA MARTIN, V. COCHECI, C. BOGATU

Primită la redacţie 24.04.81

Hidroliza sărurilor anorganice ale unor metale polivalente prezintă o importanţă practică şi tehnică deosebită pentru procesul de coagulare, ceea ce a determinat ca studiile mai multor cercetători să abordeze cu deosebită atenţie acest domeniu, folosind în acest scop diferite tehnici de lucru.

Astfel unele studii sistematice aparţinînd unor cercetători scandinavi se bazează pe studii potenţiometrice, care urmăresc în special gradul de condensare a speciilor formate în cursul hidrolizei şi constantele de hidroliză. În acelaşi scop au mai fost folosite metode spectrofotometrice [2], metode specifice polimerilor înalţi, ca metoda centrifugală [3] şi metoda de difuzie a luminii [4], precum şi alte metode : polarografică [5], conductometrică [6], etc.

Într-o notă anterioară s-au prezentat datele obţinute, în cadrul cercetărilor noastre, cu privire la hidroliza sărurilor componente ale unor coagulanţi anorganici complecşi [7]. Aceşti coagulanţi au drept componenţi principali săruri de fier şi de aluminiu, motiv pentru care în lucrarea respectivă s-a urmărit variaţia gradului de hidroliză în funcţie de timp, în funcţie de temperatură şi *p*H, a acestor săruri şi ale unor amestecuri ale acestora.

Utilizînd metoda conductometrică s-a urmărit gradul de hidroliză pentru soluţii de clorură ferică şi de sulfat de aluminiu, cu concentraţii cuprinse între 0,1 - 0,5 mval/dm^3, pentru amestecuri echimoleculare ale celor două săruri - în acelaşi interval de concentraţii şi pentru amestecuri ce conţineau 0,1 mval/dm^3 dintr-un component şi variind concentraţia celui de al doilea component între 0,1 – 0,5 mval/dm^3.

S-a lucrat la temperaturile de 3 °C şi 2 °C, utilizîndu-se ca solvent fie apa distilată fie o soluţie de bicarbonat de sodiu, în acest din urmă caz soluţia conţinînd un exces de bicarbonat, faţă de coagulant, egal cu 0,2 mval/dm^3.

Avînd la bază datele menţionate mai sus, în prezenta notă ne-am propus utilizarea acestor date în scopul obţinerii constantelor cinetice ale procesului studiat.

Pentru obţinerea datelor cinetice s-a recurs la utilizarea ecuaţiilor integrale de viteză, în paralel cu metoda diferenţială a lui van't Hoff. Utilizînd ecuaţia de viteză $\ln c = f(t)$, corespunzătoare ordinului I, datele obţinute se aşază pe o dreaptă aşa cum se poate observa din figurile 1, 2, 3, care redau valorile obţinute pentru clorura ferică în apă distilată la 20 °C.

Din pantele dreptelor obţinute s-au calculat constantele de viteză ale procesului. În figurile 5, 6, 7, sînt reprezentate valorile obţinute în aceleaşi condiţii pentru sulfatul de aluminiu.

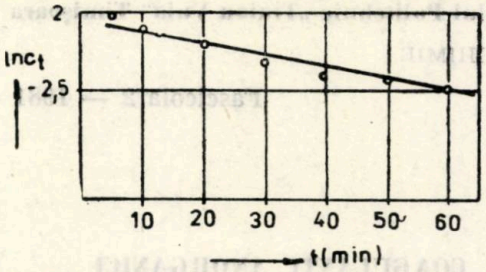


Fig. 1. Dependența ln c de timp, pentru hidroliza clorurii ferice (0,1 mval/dm^3), în apă distilată și la 20 °C.

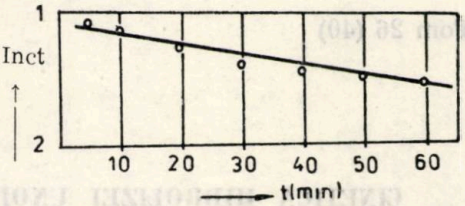


Fig. 2. Dependența ln c de timp, pentru hidroliza clorurii ferice (0,2 mval/dm^3), în apă distilată și la 20 °S.

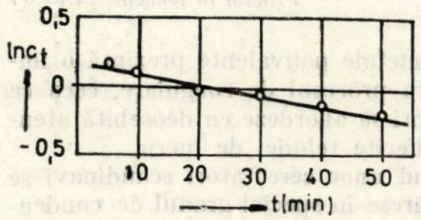


Fig. 3. Dependența ln c de timp, pentru hidroliza clorurii ferice (0,5 mval/dm^3), în apă distilată și la 20 °C.

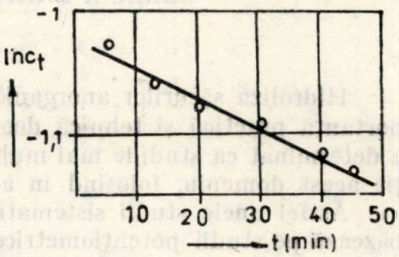


Fig 4. Dependența ln c de timp pentru hidroliza sulfatului de aluminiu (0,1 mval/dm^3), în apă distilată și la 20 °C.

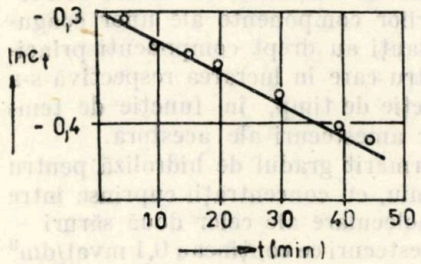


Fig. 5 Dependența ln c de timp pentru hidroliza sulfatului de aluminiu (0,2 mval/dm^3), în apă distilată și la 20 °C.

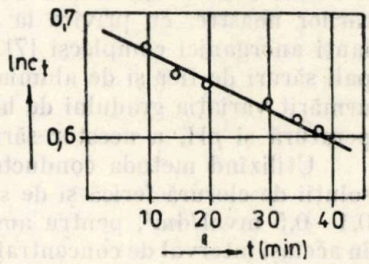


Fig. 6. Dependența ln c de timp pentru hidroliza sulfatului de aluminiu (0,5 mval/dm^3), în apă distilată și la 20 °C

Pentru verificarea ordinului de reacție [8] s-a utilizat metoda diferențială, în varianta vitezelor inițiale, obținute cu concentrații diferite, cînd ecuația generală

$$-\frac{dc}{dt} = K \cdot c^n \qquad (1)$$

conduce la expresia :

$$n = \frac{\log\left(\frac{dc_1}{dt}\right) - \log\left(\frac{dc_2}{dt}\right)}{\log c_{01} - \log c_{02}} \qquad (2)$$

în care n reprezintă ordinul reacției, iar c_{01} și c_{02} concentrațiile utilizate. Metoda diferențială a condus de asemenea la valori unitare ale ordinului de reacție.

În tabelul 1 sînt prezentate constantele de viteză, calculate grafic din reprezentarea valorilor funcției $\ln c = f(t)$, pentru fiecare din cele două săruri la temperaturile, respectiv mediile de reacție menționate ; în tabelul 2, constantele de viteză, obținute în cazul amestecurilor celor două săruri.

Tabelul 1

Valorile constantelor de viteză ale procesului de hidroliză pentru clorura ferică și sulfatul de aluminiu

Nr. crt.	Coagulant	Temp °C	Mediul de reacție	Constanta de viteză k_1, min^{-1}
1	Clorură ferică	3	apă distilată	0,04
2	Clorură ferică	20	apă distilată	0,35
3	Clorură ferică	3	sol. bicarbonat de sodiu	0,115
4	Clorură ferică	20	sol. bicarbonat de sodiu	0,56
5	Sulfat de aluminiu	3	apă distilată	0,022
6	Sulfat de aluminiu	20	apă distilată	0,13
7	Sulfat de aluminiu	3	sol. bicarbonat de sodiu	0,095
8	Sulfat de aluminiu	20	sol. bicarbonat de sodiu	0,407

Tabel 2

Valorile constantelor de viteză ale procesului de hidroliză pentru amestecuri de coagulanți

Nr. crt.	Coagulant	Temp. °C	Mediul de reacție	Constanta de viteză k_1, min^{-1}
1	Amestec echinormal de clorură ferică și sulfat de aluminiu	3	apă distilată	0,0365
2	Amestec echinormal de clorură ferică și sulfat de aluminiu	20	apă distilată	0,25
3	Amestec echinormal de clorură ferică și sulfat de aluminiu	3	sol. bicarbonat de sodiu	0,107
4	Amestec echinormal de clorură ferică și sulfat de aluminiu	20	sol. bicarbonat de sodiu	0,482

Din examinarea datelor prezentate în tabelul 1 se observă influența mai pronunțată a temperaturii asupra constantei de viteză a hidrolizei $FeCl_3$ (constanta de viteză crește de la 0,04 la 0,35 pentru 17 °C), în comparație cu hidroliza sulfatului de aluminiu (k crește de la 0,025 la 0,13 pentru același interval de temperatură).

Prezența bicarbonatului de sodiu determină cum era de așteptat de altfel — creșteri însemnate ale vitezei de reacție, influența acestuia manifestîndu-se, atît prin creșterea *p*H-ului mediului de reacție, cît și prin modificarea activității ionilor implicați în procesul hidrolizei.

În privința constantelor de viteză, referitoare la hidroliza amestecurilor echinormale ale celor două săruri, se poate observa că acestea reprezintă practic valorile medii aritmetice, obținute pentru cele două săruri separate.

Cu ajutorul constantelor de viteză, prezentate în tabelul 1 și a ecuației lui Arrhenius, transcrisă pentru două temperaturi:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \tag{3}$$

s-au calculat energiile de activare ale proceselor de hidroliză, pentru cele două combinații, în cele două medii de reacție. Valorile obținute sînt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3

Valorile parametrilor de activare

Nr. crt.	Coagulant	Mediul de reacție	E KJ/mol	A sec^{-1}	ΔS^*_{293} J/mol K
1	Clorură ferică	apă	85,32	$9,47 \cdot 10^{12}$	2,81
2	Cloruăr ferică	soluție bicarbonat de sodiu	62,88	$1,51 \cdot 10^{9}$	—69,02
3	Sulfat de aluminiu	apă	70,00	$6,50 \cdot 10^{9}$	—56,88
4	Sulfat de aluminiu	soluție de bicarbonat de sodiu	57,34	$1,13 \cdot 10^{8}$	—90,58

Avînd energiile de activare și constantele de viteză (la 293 °K) s-au calculat factorii preexponențiali A, ai ecuației lui Arrhenius, ale căror valori au permis în continuare calculul entropiilor de activare ΔS^*_{293}. Pentru calculul factorului preexponențial A, s-a logaritmat ecuația Arrhenius, obținînd:

$$\ln A = \ln k_T + \frac{E}{R \cdot T} \tag{4}$$

unde k_T, constanta de viteză la temperatura T se exprimă în sec^{-1}.

În vederea obținerii entropiei de activare ΔS^* s-a utilizat relația dintre acest parametru și factorul preexponențial A, relație dedusă din teoria vitezelor absolute de reacție:

$$A = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\frac{\Delta S^*}{R}} \tag{5}$$

care prin logaritmare conduce la:

$$\Delta S^*_T = R \left(\ln A - \ln \frac{k_B \cdot T}{h} \right). \tag{6}$$

În cele două ecuații k_B și h reprezintă constanta lui Boltzmann, respectiv constanta lui Planck. Valorile obținute pentru cei doi parametrii de activare, A și ΔS^*_{293} sînt prezentate în tabelul 3.

Analizînd valorile energiei de activare se observă că valoarea maximă corespunde hidrolizei clorurii ferice în soluție apoasă, marcată de astfel de coeficientul de temperatură maxim al constantei de viteză pentru hidroliza acesteia. Însemnate scăderi de energie de activare se observă la trecerea de la soluția apoasă la cea cu bicarbonat de sodiu, de unde reiese că prezența acestei sări în mediul de reacție, respectiv ridicarea *p*H-ului soluției, are ca efect reducerea valorii barierei energetice, care stă în calea formării complexului activat.

Ttrebuie remarcat faptul că deși energia de activare scade mult, în cazul sulfatului de aluminiu față de clorura ferică, mai ales la soluțiile ce conțin bicarbonat de sodiu, totuși viteza de reacție crește relativ puțin ca urmare a scăderii în același sens și a factorului preexponențial A, ale cărui valori tamponează creșterea vitezei de reacție. Se observă astfel că în cazul soluțiilor apoase

de clorură ferică se obține pentru A o valoare egală cu $9,47 \cdot 10^{12}$, față de $6,50 \cdot 10^{9}$ pentru sulfat de aluminiu.

Concomitent cu variațiile arătate ale factorului preexponențial se modifică și valorile entropiei de activare. Astfel de la valoarea mică pozitivă pentru clorura ferică se ajunge în cazul sulfatului de aluminiu în soluție de bicarbonat de sodiu, la valori negative însemnate. În orice caz toate valorile obținute pentru ΔS^* sînt în concordanță cu ordinul I al reacției, respectiv caracteristice mecanismelor monomoleculare. Diferența de valoare pentru ΔS^* denotă însă că la sulfatul de aluminiu și la reacția în prezență de bicarbonat de sodiu complexul activat se caracterizează printr-o configurație mai ordinată, cu pierderea mai multor grade de libertate de mișcare — în special de vibrație.

Mecanismul monomolecular al hidrolizei presupune eliberarea protonilor din complexul hexaaquametalic, a cărui formare are loc concomitent cu dizolvarea sării în apă. Schematic, hidroliza urmează procesul:

$$[Me(H_2O)]^{3+} \rightarrow [Me(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+ \qquad (7)$$

în care Me corespunde cationului Fe^{3+} sau Al^{3+}.

Trebuie menționat că procesul de hidroliză nu se oprește la etapa de mai sus, ci poate continua, în funcție de condiții — temperatură, mediu — cu eliminarea de protoni de la moleculele de apă rămase în complex. Această posibilitate de continuare a procesului de hidroliză a produșilor hidrolizați primar trebuie implicit să ducă și la complicarea cineticii de reacție, care din ireversibilă trece în consecutivă, și acest fenomen s-a pus în evidență în reprezentările $\ln c = f(t)$, unde la grade avansate de hidroliză punctele experimentale nu se mai plasează pe dreapta respectivă.

În concluzie, din datele obținute asupra variației în timp a gradului de hidroliză s-au calculat parametrii cinetici ai hidrolizei celor două săruri, clorură ferică și sulfat de aluminiu, în soluții apoase și soluții cu bicarbonat de sodiu. Datele obținute arată că procesul se supune unui ordin unitar de reacție, deci hidroliza are loc după un mecanism monomolecular. În sprijinul mecanismului monomolecular vin și datele entropiei de activare, ale cărei valori sînt fie negative, dar mici în valoare absolută, fie chiar pozitive în cazul clorurii ferice.

BIBLIOGRAFIE

1. Sillén, L. G., Acta Chem. Scand, 1954, 8, p. 299
2. Millburn, R. M. și Vosburgh, W. C., J. amer. chem. soc. 1955, 77, p. 1352
3. Johnson, J. S., Kraus, K. A. și Scatchard, G., J. phys. chem., 1969, 63 p. 787
4. Ruff, K. Y. și Tyree, J. S., J. Amer. chem. soc. 1958, 80, 1523
5. Moeller, T. și King, G. L., J. phys. chem, 1950, 54, p. 999
6. Jander, G. și Pluskal, H., Z. amorg. chem, 1957, 291, p. 67
7. Martin A., Cocheci V., și Bogatu C., Bul. IPT, 1981, tom. 26, fasc. 2
8. Tribunescu P., Curs de Chimie Fizică, 1967, vol. II, p. 443

KINETICS OF SOME COMPLEX INORGANIC COAGULANTS HYDROLYSIS

SUMMARY

Using obtained experimental data of the previous works, concerng the complex inorganic coagulants hydrolysis, the kinetics characteristics of the process were determined in this paper.

Obtained rezults showed that the studied process follows a first order reaction, the mechanism being monomolecular

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) Fascicola 2 — 1981

CERCETĂRI ASUPRA UNOR PLASTIFIANŢI INVERŞI

IV. Diesteri ai unor dioli ramificaţi cu acidul fenoxiacetic

DE

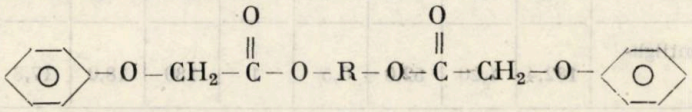
VIRGINIA MANOVICIU, I. MANOVICIU, C. COŞERIU, E. SECOŞAN, DANIELA BANDUR, G. BANDUR

Primită la redacţie 30.10.80

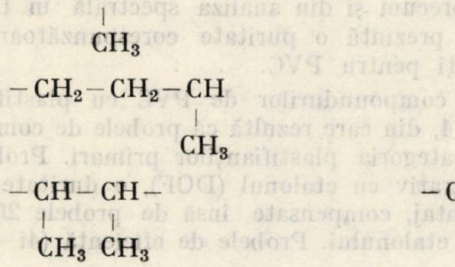
Studiul diesterilor acidului fenoxiacetic cu dioli alifatici normali C_2-C_6 [1] a scos în evidenţă faptul că derivaţii 1,5-pentametilen diolului şi ai 1, 6-hexametilen diolului pot fi consideraţi ca plastifianţi primari, conferind compoundurilor cu PVC proprietăţi mecanice foarte bune.

Cunoscut fiind interesul pentru corelaţii structură — proprietăţi în seria plastifianţilor „direcţi" şi „inverşi", în particular cu referire la structura liniară, respectiv ramificată atît a componenţei hidroxilice, cît şi a celei carboxilice [2—6], s-a considerat interesantă continuarea studiului [1] cu cel al diesterilor unor dioli ramificaţi cu acidul fenoxiacetic. În sprijinul acestei idei, vine şi faptul că literatura face relativ puţine referiri la utilizarea diolilor ramificaţi pentru sinteza diesterilor cu proprietăţi de plastifiant. Astfel, se menţionează diesterii: 1, 3-butilenglicolului cu acizii graşi C_6-C_{14} şi acidul benzoic [7], ai 1, 3-butilenglicolului cu acizii graşi $C_{10}-C_{18}$ [8], ai 1, 2-propilenglicolului cu acizii graşi $C_{12}-C_{18}$ [9] şi ai neopentilglicolului cu acizii C_8-FC_9 [10], respectiv C_4-C_{12} [6, 11]. Nu s-a identificat nici o informaţie, referitoare la utilizarea acidului fenoxiacetic drept partener de esterificare pentru sinteze de plastifianţi.

În prezenta lucrare se prezintă sinteza şi caracterizarea unor diesteri cu următoarea structură generală:



unde R =



Partea experimentală

Materii prime

- Acid fenoxiacetic, sinteză proprie [12]
- 1, 2–Propilenglicol, pur (Austranal)
- 1, 3–Butilenglicol, pur (Fluka)
- 2, 3–Butilenglicol, pur (Fluka)
- Neopentilglicol, pur (B.A.S.F.)
- Acid p-toluen-sulfonic (monohidrat), pur, (Merck)

Sinteza și caracterizarea esterilor

Sinteza esterilor s-a realizat într-o instalație de esterificare cu antrenant (toluen), în cataliză acidă și s-a urmărit prin cantitatea de apă eliminată în timp. Condițiile proceselor de esterificare și randamentele în esteri sînt prezentate în tab. 1, iar caracteristicile fizico-chimice ale esterilor sînt date în tab. 2.

Tabelul 1

Condițiile obținerii esterilor

Nr. crt.	Esterul Acid fenoxi-acetic cu	Reactanți				Catalizator ac. pTS % față de amestec	Temperatura max. de reacție °C	Cantitatea de apă de reacție ml		Produs purificat g	Randament %
		Acid		Diol				Calculat	Experim.		
		g	moli	g	moli						
1	1, 2 propilen-glicol	134,0	0,88	30,5	0,40	1	123	14,4	14,0	126	91,6
2	1, 3 butilen-glicol	190,0	1,25	51,3	0,57	1	120	20,5	21,0	185	91,0
3	2, 3 butilen-glicol	190,0	1,25	48,0	0,53	1	122	19,2	20,0	154	81,0
4	neopentilgli-col	182,4	1,20	52,0	0,5	1	130	18,0	17,8	153	82,2

Din datele tabelului 3, precum și din analiza spectrală în IR (tab. 3), rezultă că esterii sintetizați prezintă o puritate corespunzătoare utilizării lor, în calitate de plastifianți pentru PVC.

Evaluarea proprietăților compoundurilor de PVC cu plastifianți fluizi sintetizați este redată în tab. 4, din care rezultă că probele de compatibilitate (1a, 1b, 1c) îi situează în categoria plastifianților primari. Probele de eficiență (2d, 2e) indică, comparativ cu etalonul (DOF), o duritate mai mare, ceea ce constituie un dezavantaj, compensate însă de probele 2f, 2g și 2h, care au valori net superioare etalonului. Probele de eficiență (4i–4m) indică

Tabelul 2

Unele caracteristici fizico-chimice ale esterilor

Nr.	Masa moleculară	Aspect	Punct topire °C	Indice saponificare mg KOH/g		Indice aciditate mgKOH/g	Indice refracție n_D^{22}	Densitate (22 °C) g/cm³
				Calculat	Experim.			
1	344	lichid	—	325,6	311,5	1,4	1,5576	1,1281
2	358	solid cristalin	49—51	313,4	298	2,4	—	—
3	358	lichid	—	313,4	313	2,6	1,5310	1,1789
4	372	lichid	—	300,9	308,0	0,75	1,5325	1,1650

Tabelul 3

Benzile caracteristice ale esterilor sintetizați

Banda, cm^{-1}	Atribuire
3 030	Vibrații de valență C—H, inel aromatic
2 950	Vibrații de valență C—H
1 750	Vibrații de valență C= O
1 600, 1 580, 1 500, 1 450, 710, 675	Vibrații de schelet C= C, inel aromatic
1 300, 1 280, 1 240, 1 222	Vibrații de valență cuplate C—C, C—O din grupa esterică
1 180, 1 160	Vibrații de valență aril-O din esterii aril-alchilici
1 080, 1 060	Vibrații de valență alchil-O din esterii aril-alchilici
880, 860, 840, 810	Vibrații de deformație C—H în afara planului, inel aromatic

Tabelul 4

Rezultatele evaluării compoundurilor de PVC cu plastifianții sintetizați

Natura probei	Încercarea	Unit. de măsură	Plastifiant			
			1	3	4	DOF
1	2	3	4	5	6	7
1. Compatibilitate	a) T.C.S.	°C	128	123	123—125	114
	b) cuplu max.	Kg·m	3,45	3,6	3,6	3,5
	c) timp de gelifiere	min.	1	0	0	0,5
2. Eficiență	d) duritate Shore 3″	°Sh	89	90	91	80
	e) duritate Shore 10″	°Sh	86	87,5	89	78
	f) alungirea la rupere	%	228	226	215	200
	g) modulul la 100%	Kgf/cm^2	160	154	181	106
	h) rezistența la rupere	Kgf/cm^2	252	263	274	147

Tabelul 4 (continuare)

1	2	3	4	5	6	7
3. Permanență	i) volatilitate	%	4,18	2,85	0,68	1,57
	j) pierderi în apă, 24 h/20°	%	0,14	0,08	0,36	0,06
	k) extracție în benzină 24 h/20°	%	0,94	0,74	0,22	14,63
	l) extracție în ulei mineral, 7 zile/20°	%	0,41	0,24	0,18	1,24
	m) migrare față de cauciuc	%	1,50	0,48	0,76	1,89
4. Proprietăți termice	n) Stabilitate termică (roșu de Congo)	min.	35	25	96	32
	o) Clash — Berg Tf pentru modulul de rigiditate 9 490 Kgf/cm²	°C	+3	+7	—	—27

o ancorare foarte bună a plastifiantului în polimer, de exemplu, extracția în benzină fiind de circa 15 ori mai mică decît la etalon. Din comportarea termică a compoundurilor (4n, 4_0) rezultă că plastifianții sintetizați pot fi utilizați pentru temperaturi ridicate, dar improprii la temperaturi coborîte.

Concluzii

S-au sintetizat 4 diesteri ai unor dioli alifatici ramificați cu acidul fenoxiacetic, substanțe nedescrise în literatură.

Testarea compușilor fluizi (1, 3, 4) ca plastifianți pentru PVC, i-a situat în categoria plastifianților primari, cu excelente proprietăți de permanență, stabili la temperatură ridicată, dar improprii pentru temperaturi scăzute.

BIBLIOGRAFIA

1. V. Manoviciu, I. Manoviciu, C. Coșeriu, D. Bandur, G. Bandur, Bul. Șt. Tehn. Institutul Politehnic „Traian Vuia" Timișoara, chimie, 26(40), fasc. 1., 1981, sub tipar.
2. G. J. van Veersen, A. J. Meulenberg, Kunststoffe, 57/7, 1967, p. 561—566.
3. G. J. van Veersen, A. J. Meulenberg, Kunststoffe, 56/1, 1966, p. 23—29.
4. K. Thinius, Chemie, Physik und Tehnologie der Weichmacher VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1963.
5. G. Libermann, Diesteri ai acidului cis-epoxisuccinic ca plastifianți pentru policlorura de vinil, Teză de doctorat, I.P. Traian Vuia Timișoara, 1978.
6. I. Nanu, R. Pape, Plaste u. Kautschuk 26/6, 1979, p. 301—306.
7. Yoshiki Oshiro, Michio Oka, Saburo Komori, Yugagaku, 14/4, (1965) p. 186—90 (C—A.63, 1965, 18356g)
8. Pat. Japonia 663 (67), (1967) (C.A. 67, 1967, 22480s)
9. V.A. Schenai, V.V.R. Subramanyam; Text. Dyer. Printer 13/11 (1980) p. 19—21.
10. L.A. Sadovnikova, I.B. Rapoport, N.V. Milovidova, N.D. Zubkov Tr. Vses Naucin. — Issled — Inst. Pererab. Nefti 12 (1970) p. 328—332
11. I. Nanu, R. Pape, Mater. Plastice. Elastomeri 16/4 (1979) 218—220.
12. V. Manoviciu, I. Manoviciu, C. Coșeriu, E. Secoșan, R. Ciopor, D. Bandur, G. Bandur, Bul. Șt. Tehn. I.P. Traian Vuia Timișoara, chimie, 23(37) fasc. 2 (1978) p. 114—118.

UNTERSUCHUNGEN EINIGER UMGEKEHRTER WEICHMACHER BETREFFEND

ZUSAMMENFASSUNG

IV. Diester einiger verzweigten Diole mit Phenoxyessigsäure

Es wurden die Ester der Phenoxyessigsäure mit folgenden Diolen hergestellt: 1, 2-Propylenglykol (1), 1, 3-Butylenglykol (2), 2, 3-Butylenglykol (3), und Neopentylglykol (4). Die Ester 1, 3 und 4 wurden als Weichmacher für PVC getestet und erwiesen sich als primäre Weichmacher mit vorzüglichen Eigenschaften betreffend der Wirksamkeit, Permanenz und Stabilität bei hohen Temperaturen.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara
SERIA CHIMIE
Tom 26 (40) Fascicola 2 — 1981

CERCETĂRI ASUPRA UNOR PLASTIFIANŢI INVERŞI

V. Diesteri ai unor dioleteri cu acid fenoxiacetic
Partea experimentală

DE

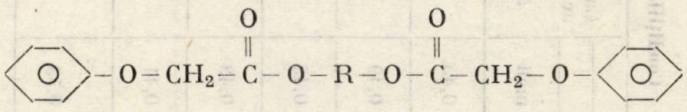
V. MANOVICIU, I. MANOVICIU, C. COŞERIU, E. SECOŞAN, L. OLARU, A. OPREA

Primită la redacţie: 15.04.81

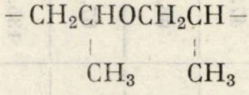
În seria plastifianţilor de tip „invers" avînd drept componenţă dihidroxilică dioleterii (dietilenglicolul, trietilenglicolul, dipropilenglicolul), literatura face referiri la diesterii acestora cu acidul benzoic [1—6] şi unii acizi alifatici [1, 2, 7—14], precizînd că ei se utilizează pentru policlorură de vinil, polivinilbutiral, poliuretani şi acetobutirat de celuloză. Totodată sînt discutate unele aspecte particulare, privind influenţa structurii esterilor asupra compatibilităţii şi eficienţei lor în amestec cu polimerul.

Anterior [15—18] ne-am pus problema corelaţiei structură-proprietăţi de plastifiant în cazul unor diesteri ai cîtorva glicoli cu acizi alchil-fenoxiacetici.

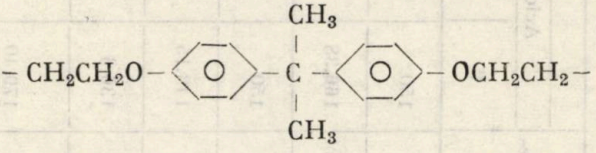
În continuare a acestor preocupări, prezenta lucrare redă sinteza şi caracterizarea unei serii de diesteri-eteri cu următoarea structură generală:

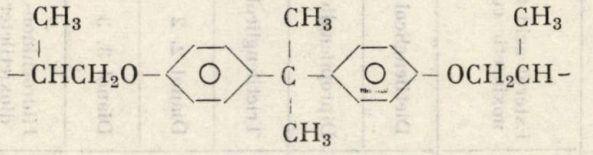


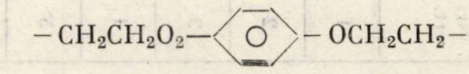
unde R = $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$



$-CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$







Tabelul 1

Condiţiile obţinerii esterilor

Nr. crt.	Esterul acid fenoxiacetic cu	Reactanţi				Catalizator ac.p.T.S. % faţă de amestec	Temperatura de reacţie °C	Timp de reacţie pt. conversie 90% (min)	Cantitatea de apă de reacţie (ml)		Produs purificat (g)	Randament %
		Acid		Diol					Teoretic	Experimental		
		g	moli	g	moli							
1	Dietilenglicol	150	0,98	47,5	0,45	1	116	40	16,10	15,5	155	97,4
2	Dipropilenglicol	166,38	1,09	66,66	0,49	1	122	50	17,90	17,3	166	84,3
3	Trietilenglicol	150	0,98	67,40	0,45	1	120	70	16,15	15,9	127	64,7
4	Dianol 2, 2	143,15	0,94	135,27	0,43	1	120	40	15,41	15,4	173	69,2
5	Dianol 3, 3	136,6	0,89	140,52	0,41	1	123	240*	14,70	14,4	201	80,0
6	Hidrochinon-dioxietileter	179,40	1,18	106,22	0,53	1	129	60	19,31	19,0	174	69,6

* La o conversie de 70%

Partea experimentală

Materii prime

- Acid fenoxiacetic – sinteză proprie [15]
- Dietilenglicol – C.P. Ploiești
- Dipropilenglicol – Fluka
- Trietilenglicol – Austranal
- 2, 2-Bis-[p-(β-hidroxi-etoxi)-fenil]-propan (Dianol 2, 2)-Ketijan (Olanda)
- 2, 2-Bis-[p-(β-hidroxi-propoxi)-fenil]-propan (Dianol 3, 3)-Ketijan (Olanda)
- 1, 4-Bis-(β-hidroxietoxi) benzen-Bayer
- Acid p-toluen-sulfonic (monohidrat) p.a – Merck

Sinteza și caracterizarea esterilor

Datele privitoare la sinteza esterilor sînt cuprinse în tab. 1.

Se observă că vitezele de esterificare sînt mari, conversii în jur de 90% atingîndu-se în 40–70 minute. Totodată randamentele sînt bune. Randamentele sub 70% se explică prin pierderile la spălare, deoarece produsele se emulsionează puternic în această fază.

Caracterizarea substanțelor sintetizate a confirmat puritatea corespunzătoare a acestora. În sprijinul acestei afirmații vin valorile indicilor de aciditate mai mici decît 1 mg KOH/g, ale indicilor de saponificare foarte apropiate de cele teoretice (v. tab. 2).

Tabelul 2

Unele caracteristici fizico-chimice ale esterilor

Nr. crt.	Masa moleculară calculată	Aspect	Punct topire °C	Indice saponificare mg KOH/g		Indice aciditate mgKOH/g	Indice refracție n	Densitate (22 °C) g/cm³
				Calculat	Experimental			
1	374	lichid	—	299,4	307,0	0,64	1,5395	1,1181
2	402	lichid	—	278,0	278,7	0,89	1,5256	1,1692
3	418	ceros	—	267,9	277,5	0,47	1,5315	1,2080
4	584	ceros	—	191,8	191,2	0,41	—	1,1829
5	612	ceros rășinos	—	183,0	187,8	0,90	1,5670	1,2393
6	466	cristalin	128–129	240,3	233,9	0,70	—	—

* Corespunde pozițiilor din tabelul 1

de asemenea poziția benzilor de absorbție caracteristice în IR (v. tab. 3) precum și analiza elementară pentru care se dă un exemplu pe esterul 6, substanță solidă, cristalină (v. tab. 4).

Pe același produs, s-a executat analiza termică, cu derivatograful Erdely-Paulik-Paulik, datele obținute fiind cuprinse în tab. 5.

Tabelul 3

Benzile caracteristice ale esterilor sintetizaţi

Banda, cm^{-1}	Atribuire
3 030	Vibraţie de valenţă C—H inel aromatic
1 760	Vibraţie de valenţă C= O
1 600, 1 585, 1 500, 1 440	Vibraţii schelet C= C inel aromatic
1 385, 1 370	Vibraţii de deformaţie $C(CH_3)_2$
1 290, 1 260, 1 190	Vibraţii de valenţă cuplate C—C şi C—O din grupa esterică
1 180, 1 160	Vibraţii de valenţă aril—O din esterii aril—alchilici
1 080, 1 060	Vibraţii de valenţă alchil—O din esterii aril—alchilici
880, 840, 760, 690	Vibraţii de deformare C—H în afara planului inel aromatic

Tabelul 4

Datele analizei elementare

Esterul	% C		% H		% O	
	Teoretic	Experim.	Teoretic	Experim.	Teoretic	Experim.
6	66,95	66,81	5,57	5,64	27,46	27,55

Tabelul 5

Rezultatele analizei termice

Esterul	Temperatura de topire °C (din DTA)	Intervalul de descompunere °C (din DTG)	Temperatura la care viteza de descompunere e maximă °C (din DTG)
6	140	340—480	440

Un obiectiv de bază al lucrării l-a constituit evaluarea proprietăţilor de plastifiere pentru PVC ale diesterilor sintetizaţi realizată prin metodele standardizate (v. tab. 6).

Din probele de compatibilitate se observă că toţi diesterii studiaţi au o putere de solvatare a PVC-ului mai mică decît a unui plastifiant primar (D.O.F.). Deşi valorile T.C.S. situează diesterii 1, 2, 5 în apropierea valorilor corespunzătoare unui plastifiant secundar (D.O.S.), probele de gelifiere (b şi c) indică o comportare foarte asemănătoare cu a plastifianţilor primari. Diesterii 3 şi 4 pot fi plasaţi pe baza valorilor caracteristice în categoria extenderilor.

În ce a ce priveşte probele de eficienţă urmărite pe diesterul 2, care are cea mai bună compatibilitate cu PVC, se constată o oscilare a valorilor caracteristice între martorii DOS şi poliadipat de propilenglicol.

Probele de permanenţă sînt foarte bune. Se remarcă în mod deosebit stabilitatea termică.

Concluzii

În lucrare au fost sintetizaţi şi caracterizaţi 6 diesteri noi ai unor diol-esteri alifatici şi alifatic-aromatici cu acidul fenoxiacetic.

Produsele lichide (diesterii 1, 2) precum şi cele cu aspect ceros (diesterii 3, 4, 5) au fost testate ca plastifianţi pentru PVC.

Tabelul 6

Rezultatele evaluării compoundurilor de PVC cu plastifianții sintetizați

Natura probei	Încercarea	Unit. măs.	Plastifiant 1	2	3	4	5	DOF*	DOS**	PAPG***
Compatibilitate	a) T.C.S.	°C	149—153	133—135	173—175	184—186	142—144	144	143	174—178
	b) cuplu max.	Kg·m	3,1	3,7	3,9	—	2,75	3,5	1,8	2,2
	c) timp de gelifiere	min	1,5	0	3,5	—	0	0,5	5	0,5
Eficiență	d) duritate Shore la 3″	°Sh	—	91	—	—	95	80	79	78
	e) duritate Shore la 10″	°Sh	—	88	—	—	—	78	—	84,5
	f) alungire la rupere	%	—	211	—	—	compound rigid nu se pot ștanța epruvete	200	240	156
	g) modulul la 100%	Kgf/cm²	—	177	—	—	—	106	95,4	126
	h) rezistența la rupere	Kgf/cm²	—	262	—	—	—	147	172	164
Permanență	i) volatilitate	%	—	0,53	—	—	0,48	1,57	0,59	1,25
	j) extracția în apă, 24 h/20°	%	—	0,29	—	—	0,68	0,18	0,16	0,112
	k) extracția în benzină, 24 h/20°	%	—	0,27	—	—	0,075	14,62	—	—
	l) extracția în ulei mineral 7 zile/20°	%	—	0,19	—	—	0,16	1,24	6,28	0,112
	m) migrarea față de cauciuc	%	—	—0,15	—	—	0,22	1,84	4,98	1,585
Proprietăți termice	o) stabilitate termică (roșu Congo)	min	—	68	—	—	111	32	30	50

* dioctilftalat
** dioctil sebacat
*** poliadipat de propilen glicol

O comportare oarecum contradictorie prezintă diesterul 2, care are o temperatură critică de solvire relativ mare (133 – 135 °C) care-l apropie de plastifianţii secundari, dar cuplul maxim şi timpul de gelifiere sînt tipice pentru plastifiant primar, de asemenea probele de eficienţă sînt chiar mai bune decît ale plastifianţilor de referinţă.

Diesterii 1 şi 5 se încadrează, prin probele de compatibilitate, în rîndul plastifianţilor secundari, dar probele lor de eficienţă sînt foarte slabe. Diesterii 3 şi 4 pot fi, eventual, luaţi în considerare ca extenderi.

BIBLIOGRAFIE

1. Pat, SUA, 3 390 170 (1968), (CA. 69, 1968, 36764 r).
2. A. V. Bailey, G. J. Boudreaux, G. Sumrel, J. Awer. Oil. Chem. Soc. 53/5, (1976), p. 176—178.
3. M. I. Mikevici, N. T. Faldina, T. S. Petkevici, J. Prikl. Him. (Leningrad), 63/3, (1978), p. 706—707.
4. W. D. Arendt, Plast. Eng., 35/9, (1979), p. 46—49.
5. * * * Elastomerics, 112/6, (1980), p. 24—33.
6. W. D. Arendt, Ann. Poc. Techn. Conf. Tech. Disp. (Techn. Pap.), 1980, 5-th (3), p. 195—247.
7. R. L. Volcenko, M. F. Buhina, T. V. Litvinova, V. V. Cernaia, V. E. Gul, Kauciuk i Rezina, 27/6, (1968), p. 20—23
8. Pat, U.R.S.S., 322 338 (1971), (CA 76, 1972, 128091 s).
9. L. J Malinin, A. E. Kulakova, I. N. Suhina, Plast. Massî, 9 (1972) p. 47—49.
10. Pat, SUA, 3 384 532 (1968), (CA 69, 1968, 28319 j).
11. Pat, SUA, 4 130 684 (1980), (CA 90, 1979, 122 586 z).
12. Pat, Japonia 80 82 144 (1980), (CA 93, 1980, 221625 e).
13. B. K. Zeinalov, F. I. Garibov, A. B. Nasirov, L. N. Malinin, P. M. Kerimov, Plast. Massî, 9, (1975), p. 22—23.
14. V. I. Ionov, R. B. Umitbaev, V. P. Kurov, Plast. Massî, 2, (1978), p. 8—9.
15. V. Manoviciu, I. Manoviciu, C. Coşeriu, R. Ciopor, E. Secoşan, D. Bandur, G. Bandur, Bul. Şt. I. P. Traian Vuia, Timişoara, Chimie, 23(37), fasc. 2, (1978), p. 114—118.
16. V. Manoviciu, I. Manoviciu, D. Bandur, G. Bandur, Bul. I. P. Iaşi, Chimie şi Ing. Chimică XXVI (XXX), fasc. 1—2, (1980), p. 31—38.
17. V. Manoviciu, M. Nuţiu, Bul. Şt. Tehn., I. P. Traian Vuia, Timişoara, Chimie, 24 (38), fsc. 1, (1979), p. 44—47.
18. V. Manoviciu, I. Manoviciu, C. Coşeriu, D. Bandur G. Bandur, Bul. Şt. Tehn., I. P. Traian Vuia Timişoara, Chimie, 26(40), fasc. 1, (1981), sub tipar.

UNTERSUCHUNGEN EINIGE UNGEKEHRTE WEICHMACHER BETREFFEND

V. Diester einiger Diolăther mit Phenoxysäure

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden 6 Diester der Phenoxyessigsäure mit folgenden Diolăthern hergestellt: Diäthylenglykol (1), Dipropylenglykol (2), Triäthylenglykol (3), 2, 2-bis-[p-(β-Hydroxy-äthoxy) phenyl]-propan (4), 2, 2-bis-[p-β-Hydroxy-propoxy) phenyl]-propan (5), 1, 4-bis (β-Hydroxy-äthoxy)-benzol (6). Die Diester 1 – 5 wurden als Weichmacher für PVC getestet. Die Verbindung 2 hat die Eigenschaften eines primären Weichmachers, 1 und 5 sind sekundäre Weichmacher schwacher Wirksamkeit und 3 und 4 haben Extender-charakter.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) **Fascicola 2 — 1981**

CERCETĂRI ASUPRA REŢINERII PARTICULELOR ÎN SUSPENSIE PRIN FILTRELE RAPIDE CU NISIP

DE

MIREL I., ADRIANA MARTIN

Primită la redacţie : 8.04.81

În tehnica tratării apei, filtrele rapide cu nisip şi-au găsit o largă aplicabilitate datorită, atît costului lor relativ redus, cît şi a gradului înalt de limpezire pe care-l pot realiza.

Prin filtrele rapide de nisip sînt reţinute în mare parte suspensii gravitaţionale şi coloidale, materii organice şi minerale, microorganisme şi bacterii.

Separarea acestora prin filtrele rapide cu nisip se face sub efectul combinat al mecanismelor de transport şi de reţinere (ataşare-fixare) [5].

Mecanismul de transport este un proces fizic hidraulic atribuit, în funcţie de natura şi diametrul particulelor în suspensie, efectului difuziei, stării iniţiale a particulelor, intercepţiei şi sedimentării [3], [5].

Mecanismul de reţinere (ataşare) este un proces fizico-chimic atribuit interacţiunii dintre forţele moleculare van der Waals şi forţele electrostatice. Acest mecanism este influenţat de natura şi mărimea particulelor în suspensie, de consistenţa şi caracteristicile flocoanelor, de p*H*-ul şi temperatura apei, de dozele şi tipul reactivilor utilizaţi etc.

Efectul acestor mecanisme asupra procesului de limpezire este influenţat, atît de mărimea vitezei de filtrare, cît şi de caracteristicile mediului filtrant (grosimea şi porozitatea stratului, mărimea, forma şi natura mineralogică a granulelor) [5].

Procesul de limpezire prin filtrele rapide de nisip fiind un fenomen foarte complex, în cadrul cercetărilor intreprinse, s-a urmărit modul în care sînt reţinute, în mediile filtrante, suspensiile de diferite dimensiuni, cu şi fără adausuri de reactivi chimici.

Gradientul reţinerii, într-un mediu filtrant omogen de grosime X, după Iwasaki [4] se exprimă printr-o ecuaţie cinetică de forma :

$$\frac{\partial C}{\partial X} = -\lambda \cdot C \qquad (1)$$

în care : C – concentraţia particulelor în suspensie exprimată ca masă sau număr de particule, pe unitate de volum de apă ;

X – grosimea stratului filtrant ;

λ – coeficientul de rezistenţă al filtrării sau parametrul filtrării

După concepția diferiților autori [3], [4], [5], parametrul filtrării (λ) se poate exprima în funcție de depozitul specific σ, durata filtrării t și parametrul inițial λ_0 sub forma :

$$\lambda = \lambda_0 (\sigma) \tag{2}$$

$$\lambda = \lambda_0 (t) \tag{3}$$

Parametrul inițial al filtrării λ_0 ,fiind dependent de concentrația inițială a apei de limpezit C_0, de viteză de filtrare v_f, diametrul d și forma ψ a particulelor în suspensie, de diametrul dp și densitatea ρ a particulelor în suspensie, de temperatura apei T și de alți factori de natură chimică, electrochimică și biologică, se poate exprima sub forma :

$$\lambda_0 = f (C_0, v_f, d, dp, \psi, T, ...) \tag{4}$$

La începutul procesului de filtrare ($t=0$) cînd filtrul este curat ($\lambda = \lambda_0$), după integrarea și logaritmarea ecuației (1) se obține :

$$\ln \frac{C}{C_0} = -\lambda_0 \cdot X. \tag{5}$$

Parametrul inițial al filtrării după Gimbel [2], se poate interpreta ca fiind o măsură a probabilității de reținere a unor particule în interiorul unității elementare a coloanei filtrante.

Evidențierea acestui aspect se face considerînd (fig. 1) o secțiune discretă de filtrare, cu înălțimea ΔX avînd proprietatea de a forma etalonul cel mai mic de reprezentare al coloanei filtrante.

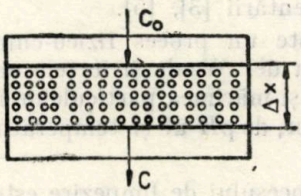


Fig. 1. Schema model a filtrului cu nisip.

Raportul dintre masa particulelor reținute și a celor intrare în elementul de filtru de înălțime ΔX, definește gradul elementar de separare γ_0.

$$\gamma_0 = \frac{(C_0 - C)\, V}{C_0 V} = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - \frac{C}{C_0}. \tag{6}$$

Înlocuind raportul C/C_0 dat de relația (6) în (5) rezultă :

$$\lambda_0 = -\frac{1}{\Delta X} \ln (1 - \gamma_0). \tag{7}$$

În afară de cazul în care $\gamma_0 \ll 1$ iar $\Delta x = d$ rezultă pentru λ_0 relația :

$$\lambda_0 = \frac{\gamma_0}{d} \tag{8}$$

iar

$$\gamma_0 = \lambda_0 \cdot d \tag{9}$$

Considerînd structura mediului filtrant formată din n colectoare de diametru d, egal cu diametrul granulelor masei filtrante, masa particulelor reți-

nute în unitatea de timp de un colector al elementului de filtru de secțiune F și înălțimea ΔX se poate determina cu relația :

$$M = \frac{F \cdot v_f (C_0 - C)}{n} = \frac{\pi d^3 v_f (C_0 - C)}{6 \Delta X (1 - \varepsilon)}. \quad (10)$$

în care : $n = 6F\Delta X (1-\varepsilon)/\pi d^3$ este numărul colectoarelor din elementul de filtru ;

ε – porozitatea mediului filtrant.

Masa particulelor în suspensie intrate în unitatea de timp într-un colector al elementului de filtru se poate exprima prin relația :

$$M_0 = \frac{\pi d^2}{4} v_f \cdot C_0. \quad (11)$$

Raportul dintre masa particulelor intrate și reținute într-un colector al elemenetului de filtru definește gradul elementar de separare al unui colector γ_0^*, care se poate exprima prin relația :

$$\gamma_0^* = \frac{M}{M_0} = \frac{2}{3} \gamma_0 \frac{d}{\Delta X} \frac{1}{1-\varepsilon}. \quad (12)$$

În cazul în care $\Delta X \simeq d$ rezultă :

$$\gamma_0 = \frac{3}{2} (1-\varepsilon) \gamma_0^* = \lambda_0 \cdot d. \quad (13)$$

Pe baza acestor considerații, efectul mecanismelor de transport și de reținere asupra procesului de limpezire prin filtre rapide cu nisip, se poate exprima în raport cu mărimea și concentrația particulelor în suspensie, cu grosimea straturilor filtrante și cu vitezele de filtrare, cu dozele și natura reactivilor prin intermediul parametrului γ_0.

În scopul măririi gradului de încărcare a masei filtrante pe toată înălțimea, au fost realizate filtre de contact, la care coagulantul se introduce direct pe filtru, procesul de coagulare având loc în interiorul stratului filtrant. Procedeul, aplicat apelor cu un conținut de suspensii sub 200 mg/dm^3 prezintă avantajul concentrării într-o singură construcție a reacției, decantării și filtrării.

În aceste condiții, polielectroliții sintetici pot fi utilizați cu mult succes, efectul lor putînd fi evidențiat prin măsurători electroforetice.

Mecanismul de acțiune al polielectroliților depinde de compoziția lor chimică și de caracterul ionic al grupelor active [1], admițîndu-se pentru cei cationici un mecanism fizic de neutralizare a sarcinilor electrice ale coloizilor.

Cercetările asupra procesului de limpezire prin filtrele rapide cu nisip, în funcție de mărimea particulelor în suspensie, cu și fără adausul unor reactivi chimici, s-au efectuat cu aparatura și instanația de laborator redată în figurile 2, 3 și 4, din dotarea Institutului de chimie a apei de la Universitatea tehnică din Karlsruhe (RFG), în cadrul Programului PNUD-UNESCO în perioada iulie-august 1979.

Încercările s-au efectuat, utilizînd probe de apă din rețeaua de distribuție a orașului, preparată cu suspensii de cuarț (SIKRON H 200) al căror diametru nu a depășit 40 mμ. Apa astfel preparată cu o concentrație de 10 mg/l, s-a introdus simultan în trei filtre de diametru $D = 90$ mm, echipate cu nisip de cuarț având diametrul granulelor de 1,5–2,0 mm. Grosimea maselor filtrante fiind de 10 ; 15 și 30 cm. Experiențele s-au efectuat, pentru vitezele de 5 ; 10 și 15 m/h. Pe parcursul desfășurării ciclurilor de filtrare s-au menținut

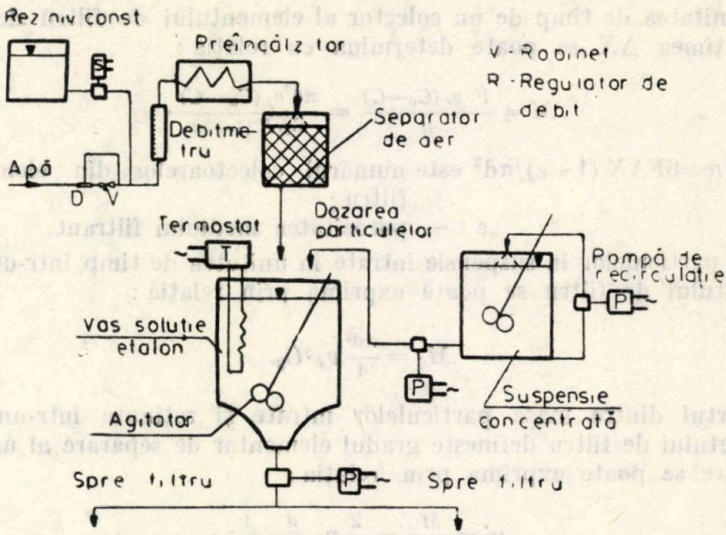


Fig. 2. Schema instalației experimentale pentru pregătirea, prepararea și dozarea suspensiilor.

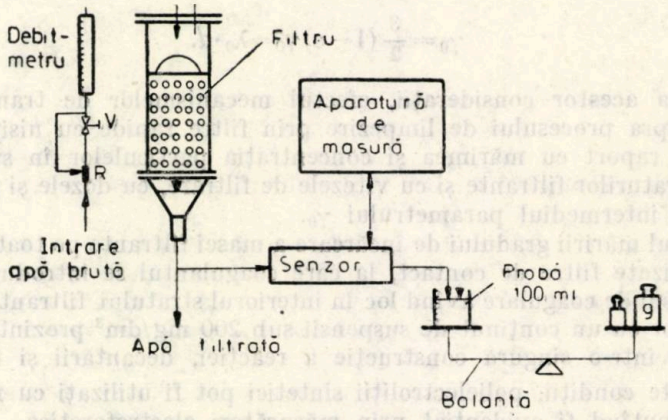


Fig. 3. Schema instalației experimentale de filtrare.

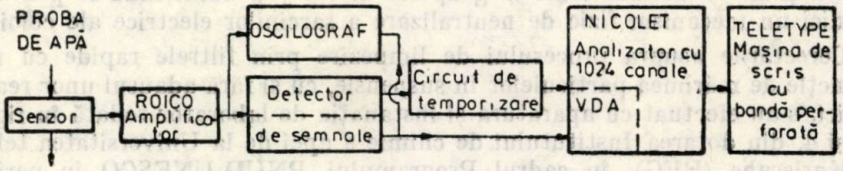


Fig. 4. Schema aparaturii de măsură și control.

constante: temperatura apei, concentrația inițială a apei din vasul etalon și vitezele de filtrare.

Turbiditatea apei brute și a celei filtrate s-a exprimat prin numărul particulelor colectate într-o probă de 100 respectiv 200 ml.

Particulele din probele de apă, introduse în analizorul de particule de tip ROYCO-MODEL 345, alcătuit dintr-un senzor și un amplificator, au deter-

minat formarea unor impulsuri, care s-au înregistrat la un oscilograf, după care, prin intermediul analizorului de tip NICOLET prevăzut cu 1024 canale, particulele au fost selectate pe dimensiuni şi apoi însumate. Canalele caracteristice fiecărei fracţiuni de diametru s-au stabilit cu ajutorul curbei de etalonare.

Experienţele de filtrare s-au efectuat cu şi fără adausuri de reactiv chimici. S-a utilizat şi testat în acest scop polielectrolitul cationic MEDASOL C-24 de fabricaţie românească.

Doza optimă de polimer s-a determinat în laborator prin Jar test, parametrii de control fiind turbiditatea reziduală măsurată cu un aparat HACH 2100 A şi valorile măsurătorilor electroforetice s-au efectuat cu ajutorul unui Zetametru manual. S-a considerat valoare optimă, cea corespunzătoare potenţialului zeta egal cu zero ($\xi=0$). Pentru o apă cu un conţinut de suspensii de 10 mg/dm^3, la p$H=7$ şi $t=20$ °C doza de MEDASOL C-24 a fost de 0,9 mg/dm^3, aşa cum rezultă din figura 5.

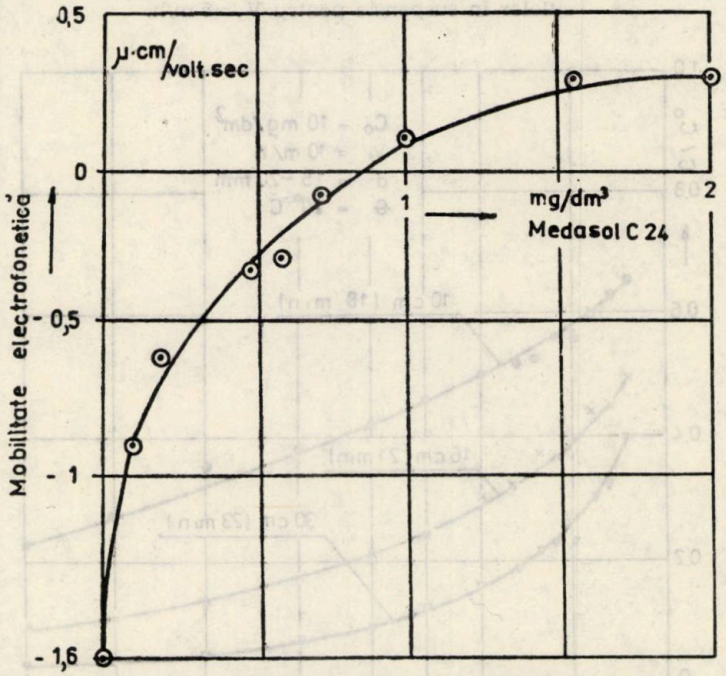


Fig. 5. Variaţia mobilităţii electroforetice în funcţie de doza de MEDASOL C-24

Modificările de ordin calitativ dealungul straturilor filtrante de 10,15 şi 30 cm sub influenţa vitezelor de filtrare de 5,10 şi 15 m/h în raport cu diametrul particulelor în suspensie, în cazul în care apa de limpezit preparată la concentraţii de 10 mg/dm^3 nu a fost tratată cu reactivi chimici, sînt redate în diagramele din figurile 6, 7, 8. Particulele cu diametrul mai mare de 10 mμ sînt reţinute, în cazul unei viteze de 5 m/h, în proporţie de 99% iar pe măsură ce vitezele cresc la 10 şi respectiv 15 m/h, reţinerea se reduce la 95% şi respectiv 88%.

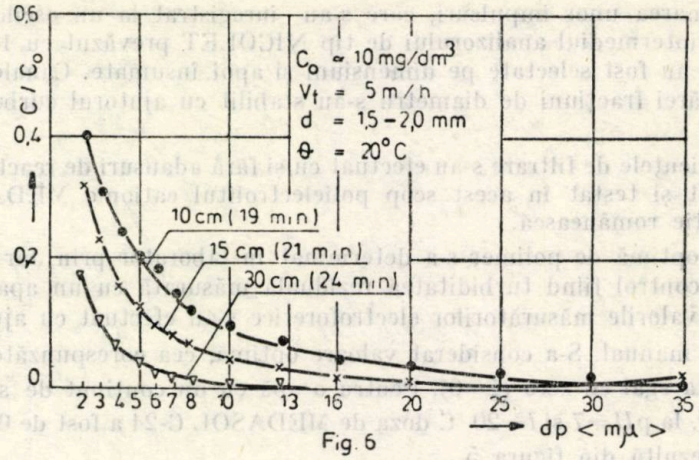


Fig. 6. Variația concentrației în funcție de mărimea particulelor în suspensie pentru $V_f = 5$ m/h.

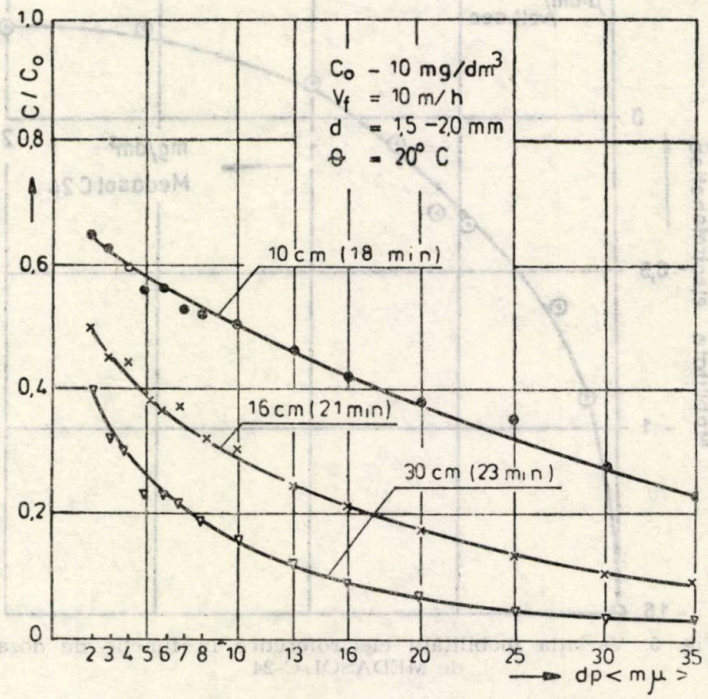


Fig. 7. Variația concentrației în funcție de mărimea particulelor în suspensie pentru $V_f = 10$ m/h.

Modificările calitative stabilite pentru cele trei grosimi de filtru caracteristice, în raport cu diametrul particulelor, în cazul tratării apei cu polielectrolitul românesc MEDASOL C-24, pentru vitezele de 5 și 10 m/h sînt redate în figurile 9 și 10.

În acest caz, efectul de reținere a particulelor ce depășesc 10 mμ, pentru stratul de 30 cm, este de peste 99,9%. Particulele foarte fine (sub 10 mμ) sînt

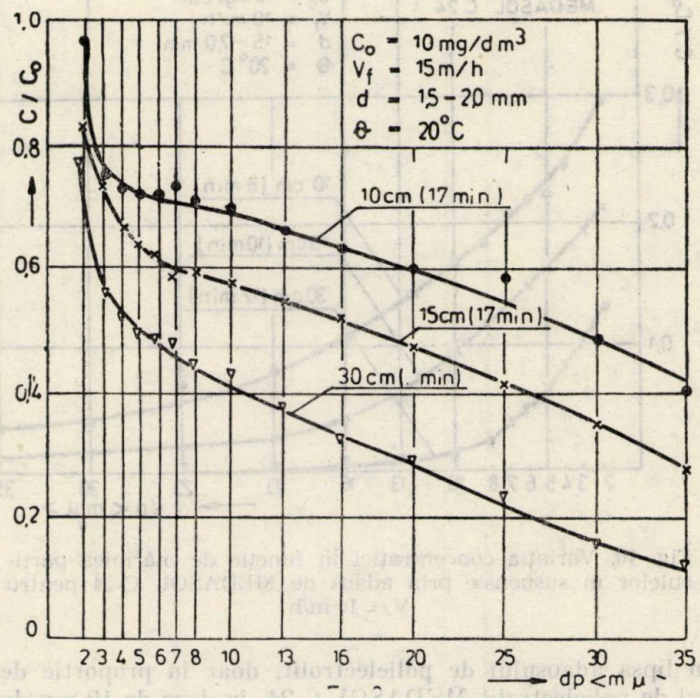


Fig 8. Variația concentrației în funcție de mărimea particulelor în suspensie pentru $V_f = 15$ m/h.

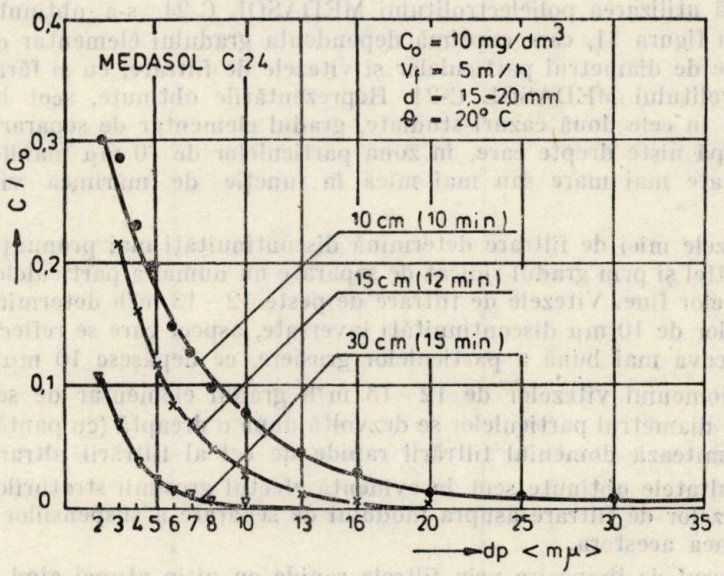


Fig. 9. Variația concentrației în funcție de mărimea particulelor în suspensie prin adaus de MEDASOL C-24 pentru $V_f = 5$ m/h.

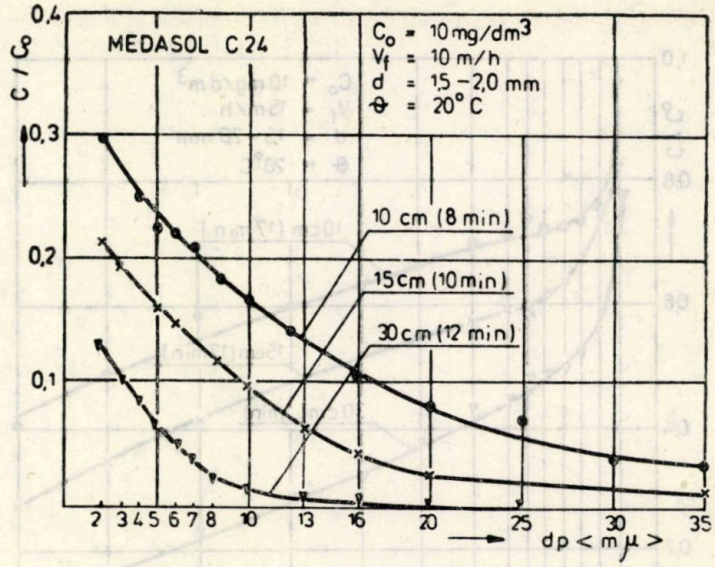


Fig. 10. Variația concentrației în funcție de mărimea particulelor în suspensie prin adaus de MEDASOL C-24 pentru $V_f = 10$ m/h.

reținute, în lipsa adaosului de polielectrolit, doar în proporție de 50–55%. Prin adaosul de polielectrolit MEDASOL C-24, în doze de 10 mg/dm³, în cazul unor viteze de 5 și 10 m/h, procentul de reținere a acestor particule crește la 85–90%

Toate aceste efecte, se reflectă atît asupra parametrului filtrării λ_0 cît și asupra gradului elementar de separare γ_0. Prelucrînd datele experimentale cu și fără utilizarea polielectrolitului MEDASOL C-24, s-a obținut diagrama redată în figura 11, care exprimă dependența gradului elementar de separare în funcție de diametrul particulelor și vitezele de filtrare, cu și fără utilizarea polielectrolitului MEDASOL C-24. Reprezentările obținute, scot în evidență faptul că în cele două cazuri studiate, gradul elementar de separare se desfășoară după niște drepte care, în zona particulelor de 10 mμ manifestă o discontinuitate mai mare sau mai mică în funcție de mărimea vitezelor de filtrare.

Vitezele mici de filtrare determină discontinuități mai pronunțate, reflectate dealtfel și prin gradul ridicat de separare nu numai a particulelor grosiere, cît și a celor fine. Vitezele de filtrare de peste 12–13 m/h determină, în zona particulelor de 10 mμ discontinuități inversate, aspect care se reflectă printr-o reținere ceva mai bună a particulelor grosiere, ce depășesc 10 mμ.

În domeniul vitezelor de 12–13 m/h gradul elementar de separare, în raport cu diametrul particulelor se dezvoltă după o dreaptă (cu pantă continuă) care delimitează domeniul filtrării rapide de cel al filtrării ultrarapide.

Rezultatele obținute scot în evidență efectul grosimii straturilor filtrante și al vitezelor de filtrare asupra modului de separare a suspensiilor în funcție de mărimea acestora.

Procesul de limpezire prin filtrele rapide cu nisip atunci cînd are loc cu ajutorul adaosurilor de reactivi chimici de coagulare, comportă, pentru aceeași eficiență și aceeași viteză de filtrare, grosimi mai reduse ale stratului filtrant,

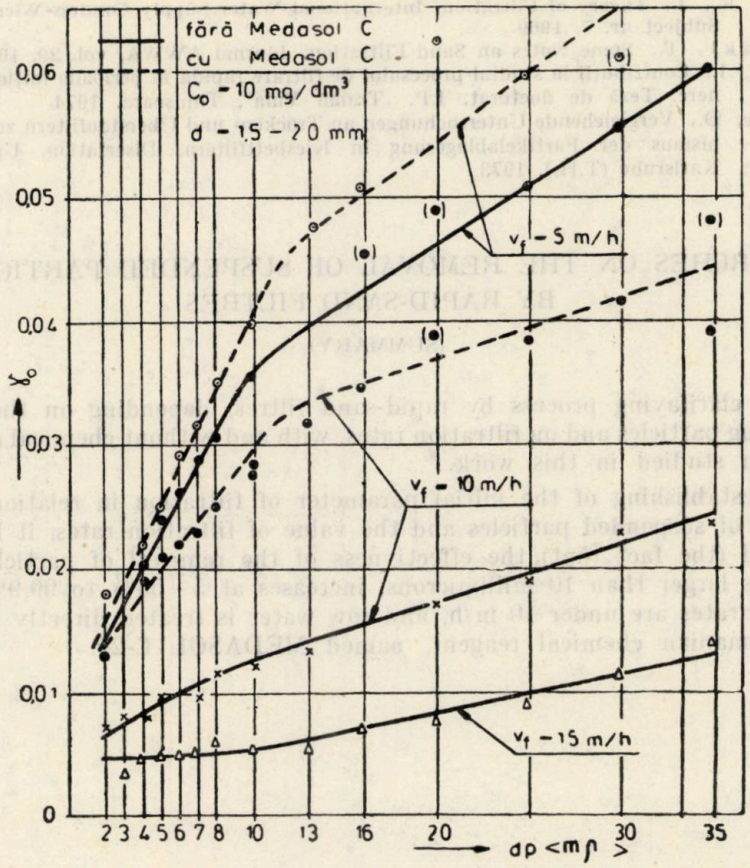


Fig. 11. Modificările parametrului elementar al filtrării în raport cu diametrul particulelor în suspensie, vitezele de filtrare cu și fără adaus de MEDASOL C-24.

în comparație cu cazul în care filtrarea se face fără adaosuri de reactivi de coagulare.

În concluzie, în baza cercetărilor experimentale s-au verificat cu bune rezultate ipotezele teoretice, punîndu-se în evidență dependența gradului elementar de separare γ_0, de mărimea particulelor în suspensie, vitezea de filtrare și de reactivul de coagulare utilizat.

Rezultă deci că gradul elementar al reținerii particulelor și în consecință parametrul filtrării crește proporțional cu mărimea particulelor și cu adaosul de coagulant și invers proporțional cu creșterea vitezei de filtrare.

BIBLIOGRAFIE

1. Cocheci V., Martin A., Burtică G., Mâșu S., Folosirea polielectroliților indigeni la tratarea apelor de suprafață. Buletin IP „Traian Vuia" Timișoara, nr. 1, fasc. 1, 1981

2. Gimbel R., D., Untersuchungen zur Partikelabscheidung in Schnellfiltern. Disertation, Universität Karlsruhe (T.H.), 1978

3. Ives, K., I., Theory of Filtration, International Water Supply Condres-Wiena, Special Subject nr. 7, 1969
4. Iwasaki, T., Some Notes an Sand Filtration, Journal AWWA, vol. 29, 1937
5. Mirel, I., Contribuţii la studiul procesului de filtrare rapidă în perioada iniţială de reţinere. Teză de doctorat, I.P. „Traian Vuia", Timişoara, 1974
6. Rolke, D., Vergleichende Untersuchungen an Trocken- und Überstaufiltern zum Mechanismus der Partikelablagerung in Kiesbettfiltern. Disertation, Universität Karlsruhe (T.H.), 1973

RESERCHES ON THE REMOVAL OF SUSPENDED PARTICLES BY RAPID-SAND FILTRES

(SUMMARY)

The clarifaying process by rapid-sand filtres, depending on the size of suspending particles and on filtration rates, with and without chemical reagents, had been studied in this work.

By establishing of the initial parameter of filtration in relation to the diameter of suspended particles and the value of filtration rates, it hat been evidenced (the fact that) the effectivness of the removal of particles with diameters larger than 10 millimicrons, increases at 5–55% to 99,9%, when the filter rates are under 10 m/h, and row water is treated directly in filters with Romanian chemical reagent, named MEDASOL C-24.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) **Fascicola 2 — 1981**

STUDIUL PUTERII DE DECOLORARE A UNOR PĂMÎNTURI DECOLORANTE

DE

G. PÂRLEA, MARIA PÂRLEA

Primită la redacţie: 16.04.81

Studiul puterii de decolorare a pămînturilor decolorante în general şi a bentonitelor îndeosebi, prezintă un interes deosebit, dictat mai ales de cerinţele practicii actuale. Utilizarea acestora pe scară largă în diferite domenii [1], utilizare bazată pe proprietăţile adsorbante, necesită cunoaşterea unor mărimi caracteristice rezultate din izotermele de adsorbţie.

Fundamentarea teoretică a procesului de adsorbţie, pe adsorbanţi microporoşi, dă posibilitatea optimizării diverselor procedee, ajungîndu-se la o mai avantajoasă folosire a capacităţii şi proprietăţilor lor adsorbante. În literatura de specialitate sînt prezentate o multitudine de sisteme, inclusiv încercările de a găsi izoterme de adsorbţie, respectiv ecuaţii caracteristice, ale căror parametrii să descrie cît mai bine caracteristicile sistemelor [2—4].

Preocupări pentru valorificarea practică a pămînturilor decolorante indigene şi în acelaşi timp studii pentru găsirea unor mărimi comparative, au existat de mult la noi în ţară [5—9].

Evaluările cantitative ale proprietăţilor, adsorbante s-au făcut mai ales pe baza utilizării izotermei de adsorbţie Freundlich [9].

Ţinînd seama de caracteristicile sistemelor la adsorbţia din soluţii lichide fenomenul este mult mai complex — utilizarea izotermei Freundlich, satisface, în măsură mai mare sau mai mică, cerinţele cunoaşterii mai în detaliu a proprietăţilor adsorbante ; mai precis, este vorba de imposibilitatea folosirii ei în domenii mai largi de concentraţie.

Mărind domeniul de concentraţie, dacă solubilitatea substanţei colorate o permite, izoterma Freundlich nu mai poate fi folosită ; reprezentarea grafică în coordonate logaritmice nu mai conduce la o dreaptă.

Din aceste motive se impune găsirea unor izoterme de adsorbţie, respectiv a unor ecuaţii caracteristice prin intermediul cărora să se poată exprima cît mai aproape de adevăr capacitatea de adsorbţie, deci puterea de decolorare.

M. M. Dubinin şi colaboratorii consideră că proprietăţile adsorbante ale substanţelor microporoase, depind în mare măsură, atît de natura sistemului cît şi de structura şi proprietăţile chimice ale adsorbantului [10].

Ansamblul proprietăţilor sistemului adsorbant-adsorbat, chiar în cazul adsorbţiei din soluţii lichide, poate fi descris de o ecuaţie caracteristică de adsorbţie de forma :

$$\log G = \lg G_{max} - K\left(\lg \frac{C}{C_s}\right)^x \qquad (1)$$

unde :

G, G_{max}	reprezintă	cantitatea, respectiv cantitatea maximă de substanță adsorbită de unitatea de adsorbant la echilibru, mg/g
K	—	constanta caracteristică sistemului
C_s	—	concentrația maximă a colorantului în imediata apropiere a granulei de adsorbant
C	—	concentrația soluției la echilibru
x	—	exponent care caracterizează sistemul.

Într-o ecuație caracteristică de forma celei de mai sus, valoarea lui x se consideră egală cu 2 în cazul în care materialul adsorbant are micropori de dimensiuni mici și egale cu 1 pentru micropori de dimensiuni mai mari [10].

Dacă se vor putea determina mărimile caracteristice din ecuația (1) sistemul luat în discuție poate fi caracterizat din punctul de vedere al proprietăților adsorbante.

În ecuația (1) sînt însă patru necunoscute G_{max}, K, C_s și x a căror determinare implică unele presupuneri.

A. M. STADNIK și I. A. ELETKOV [11 – 12], au rezolvat această problemă luînd un număr redus de determinări. Ei consideră ecuația (1) de forma :

$$\lg G = \lg G_{max} - K\varepsilon^x \tag{2}$$

în care :

$$\varepsilon = RT \ln \frac{C_s}{C} \cdot \tag{3}$$

Într-o asemenea situație sînt necesare doar trei ecuații prin intermediul cărora se determină valoarea lui x astfel

$$\frac{\lg G_1 - \lg G_2}{\lg G_1 - \lg G_3} = \frac{\varepsilon_2^x - \varepsilon_1^x}{\varepsilon_3^x - \varepsilon_2^x} \tag{4}$$

sau :

$$\frac{\lg G_1 - \lg G_2}{\lg G_1 - \lg G_3} = \frac{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)^x - 1}{\left(\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1}\right)^x - 1} \tag{4'}$$

notînd termenul din stînga cu a, respectiv $\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = b$, $\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_1} = C_s$ se obține :

$$a = \frac{b^x - 1}{C^x - 1} \tag{5}$$

sau

$$b^x - ac^x = 1 - a \tag{5'}$$

Din ecuația (5') se vede că prima din soluții este $x = 0$, iar a doua valoare care ne interesează se află fie din reprezentarea grafică fie din încercări succesive.

Cunoscînd pe x, pentru a putea reprezenta grafic rezultatele conform ecuației (1), este necesară determinarea valorii C_s care se face dintr-un sistem de ecuații prin metoda excluderii [12].

$$\lg C_s = \frac{A \lg C_1C_3 - \lg C_1C_2}{2(A-1)} \tag{6}$$

În care valoarea lui A este dată de relația :

$$A = \frac{\lg \frac{G_1}{G_2} \lg \frac{c_1}{c_3}}{\lg \frac{G_1}{G_3} \lg \frac{c_1}{c_2}} \cdot \tag{7}$$

În lucrarea de față s-a plecat de la ideea folosirii ecuației caracteristice (1) la studiul adsorbției unor coloranți din soluții alcoolice sau apoase pe pămînt decolorant SONDAFIN. În determinările experimentale s-au folosit cîte 50 ml soluții alcoolice de cristal-violet de concentrații cuprinse între 100 și 400 mg/l în care s-au introdus 0,5 pînă la 2 g de pămînt decolorant. Probele s-au agitat la 25 °C timp de o oră, după care s-au centrifguat 10 minute la o turație de 2 500 ture/minut cu o centrifugă T32A. Determinările s-au făcut la un spectrofotometru VSU-2P la lungimea de undă $\lambda = 600$ nm. Rezultatele experimentale care reprezintă valoarea medie de [4 – 3] determinări, sînt trecute în tabelele 1 și 2.

Tabela 1

Valorile coeficientului de adsorbție în funcție de masa adsorbantului și concentrația inițială C_0 a soluției de cristal-violet în alcool

C_0 mg/l / m grame	400	300	200	100
	G mg/g			
0,5	39,36	29,52	19,6	9,84
1	19,72	14,5	9,84	4,93
1,5	13,21	9,91	6,63	3,30
2	9,94	7,45	4,98	2,47
x	70,0	51,0	35,5	25,7

Calculul coeficientului de adsorbție s-a făcut după relația :

$$G = \frac{(C_0 - C)}{1\,000\ m} \tag{6}$$

în care : C_0 – concentrația inițială a soluției, mg/l
C – concentrația de echilibru, mg/l
m – masa adsorbantului, g
A – numărul de ml soluție.

Tabela 2

Valorile concentrației de echilibru în funcție de masa adsorbantului și a concentrației inițiale C_0 a soluției de crsital violet în alcool

C_0 mg/l / m grame	400	300	200	100
	mg/l			
0,5	79,5	68,6	59,2	50,1
1	22,5	19,2	16,5	14,3
1,5	3,75	2,60	1,00	1,02
2	2,4	1,82	0,87	0,98
x	133	115	99	88

x valori extrapolate

Așa cum se vede din tabelele 1 și 2 valorile coeficientului de adsorbție și ale concentrației de echilibru depind de masa adsorbantului. Pentru eliminarea acestui neajuns, s-au repezentat grafic valorile experimentale în funcție

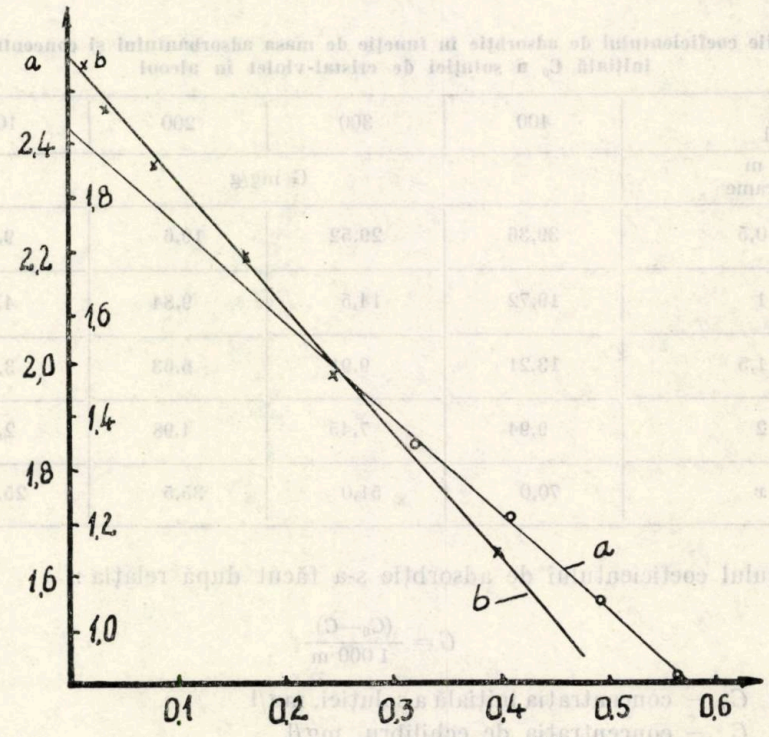


Fig. 1. Dependența $\lg G \left(\lg \frac{C_s}{C}\right)^{1,82}$:

a) Soluții alcoolice de cristal-violet; *b*) Soluții apoase de roșu acid.

de masa adsorbantului și s-au determinat valorile extrapolate. În continuare calculele pentru interpretarea rezultatelor s-au efectuat cu aceste mărimi găsindu-se pentru C_s=470 mg/l. Utilizînd această valoare s-a calculat experimental x conform formulei 5′ și s-a obținut valoarea 1,82.

Cu datele astfel obținute conform relației (1) s-a reprezentat grafic $\lg G$ în funcție de $\left(\lg \frac{C_s}{C}\right)^{1,82}$ punctele situîndu-se pe o dreaptă așa cum se remarcă din figura 1.a.

Ținînd seama de faptul că valoarea lui x depinde de mărimea porilor, am vrut să vedem dacă pe același adsorbant SONDAFIN utilizîndu-se alt colorant se obține tot o dependență liniară.

S-au utilizat în acest sens soluții apoase de roșu acid al cărui maxim de adsorbție este la 650 nm. Rezultatele experimentale efectuate în aceleași condiții prin folosirea a 2 g pămînt adsorbant sînt prezentate în tabela 3

Tabela 3

Valorile coeficientului de adsorbție și a concentrației de echilibru în funcție cu concentrația inițială a C_0 a soluției de roșu acid în apă

$C_0 \cdot 10^{-3}$ mg/l	1	2	3	4	5	6
$C \cdot 10^{-3}$ mg/l	0,45	0,65	0,80	1,07	1,30	1,48
G mg/g	10	30	50	73	92,5	113,0

Din aceste rezultate s-a obținut pentru C_s valoarea 1 789 mg/l.

Reprezentîndu-se grafic, și în acest caz, $\lg G$ în funcție de $\left(\lg \frac{C_s}{C}\right)^{1,82}$ s-a obținut de asemenea o dreaptă așa cum se remarcă din figura 1.b.

Din reprezentările grafice s-au mai putut determina, prin extrapolare valoarea lui G_{max} și valoarea lui K din panta dreptelor respective. S-au găsit astfel valorile : G_{max}=302 mg/l pentru adsorbția din soluții alcoolice de cristal violet și G_{max}=121,6 mg/g pentru adsorbția din apă a roșului acid, respectiv, K=1,82 pentru cristal violet și K=2,36 pentru roșu acid.

Se remarcă din datele de mai sus o adsorbție mai puternică a cristal-violetului decît a roșului acid. De asemenea valoarea lui K diferă de la un colorant la altul, lucru absolut normal, deoarece ce depinde de natura sistemului.

În concluzie fenomenul de adsorbție din soluții lichide, fiind mult mai complex, aplicarea ecuației Freundlich se poate face numai în limite de concentrații reduse, de aceea se impune găsirea unei alte ecuații care să descrie fenomenul de adsorbție, pentru caracterizarea reală a pămînturilor decolorate la utilizarea lor în limite mai largi de concentrație.

Unui asemenea deziderat îi corespunde o ecuație de forma relației (1) care în cazul de față s-a verificat la adsorbția cristal-violetului, din soluții alcoolice și a roșului acid din soluții apoase. Din valorile coeficientului maxim de adsorbție se constată o adsorbție mai mare a cristal-violetului, decît a roșului acid.

Din valoarea exponentului se poate concluziona că pămîntul decolorant SONDAFIN este constituit din micropori de dimensiuni mici.

Utilizarea ecuației caracteristice de forma (1) se poate face într-un domeniu de concentrații mai larg decît o permite ecuația Freundlich utilizată de obicei pentru caracterizarea puterii de decolorare a pămînturilor decolorante.

BIBLIOGRAFIE

1. Tinis Viorica, Rezumatul tezei de doctorat. Institutul de medicină și farmacie Cluj-Napoca, 1976.
2. V.T. Bicov, M.I. Cuadje. Izv. Akad. Nauk Otd. Khim., 5 (1981).
3. L.J. Petrova, Ionitî i ionyi obmen. Uzd. Nauka, Moscva, 1965 p. 124.
4. E.A. Peceaev, Zhur. Phys. Khim, 52, 6, 1494 (1978).
5. V. Ababi, S. Silvian, T. Golgotiu, Revista de chimie, 1—2, 64 (1952).
6. A. Ianu, D. Totoeascu, Zinaida Cosocaru, Revista de chimie, 3, 159 (1957).
7. E. Latiu, Lucia Metes, Studii și cercetări-științifice, Timișoara, 1, 1—4, 213 (1953).
8. E. Latiu, Lucia Metes, Bulet. Șt. și Tehn. I.P. Timișoara, 15, 2, 321 (1957).
9. E. Latiu, F. Mihai, Lucia Metes, Studii și cercetări științe chimice 1—2, VII 179 (1960).
10. M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, D.P. Timofeeva, Zhur. Phys. Khim. XXXIII, 10, 1129 (1949).
11. A.M. Stadnik, I.A. Eletkov, Zhur. Prikl. Khim., 48, 1, 186, (1975).
12. A.M. Stadnik, I.A. Eletkov, Zhur. Phys. Khim., 49, 3, 771 (1975).

THE STUDY OF THE DECOLORATION POWER OF SOME DECOLORATING EARTH

SUMMARY

The paper presents the decoloration power of the SONDAFIN decolorating earth, using for the characterisation a Dubinin type characteristic equation applied to larger concentration limits.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) Fascicola 2 — 1981

MĂSURAREA SUPRAPRESIUNILOR ŞI DEPRESIUNILOR MICI CU MICROMANOMETRUL ELECTROTERMIC PENTRU GAZE

DE

DELIA PERJU, A. DEAKY, T. TODINCA

Primită la redacţie: 1.03.81

În lucrare se prezintă o metodă originală de măsurare a suprapresiunilor şi depresiunilor mici în domeniul 0 – 3 000 N/m². Principiul metodei se bazează pe legarea în serie a microdebitmetrului electrotermic pentru gaze, [1], cu o rezistenţă pneumatică laminară, [2], aparat denumit de autori micromanometru electrotermic. Se descrie modul de etalonare al aparatului, sînt făcute evaluări cu privire la influenţa temperaturii ambiante, a presiunii barometrice, a dimensiunilor conductelor de impuls, asupra preciziei aparatului, sînt prezentate posibilităţile de eliminare ale acestor influenţe.

1. Consideraţii cu privire la măsurarea depresiunii şi suprapresiunii cu ajutorul micromanometrului electrotermic

Schema de principiu a sistemului de măsurare este prezentată în fig. 1. Debitul masic de gaz parcurge succesiv rezistenţa pneumatică R_p şi microdebitmetrul electrotermic MDET.

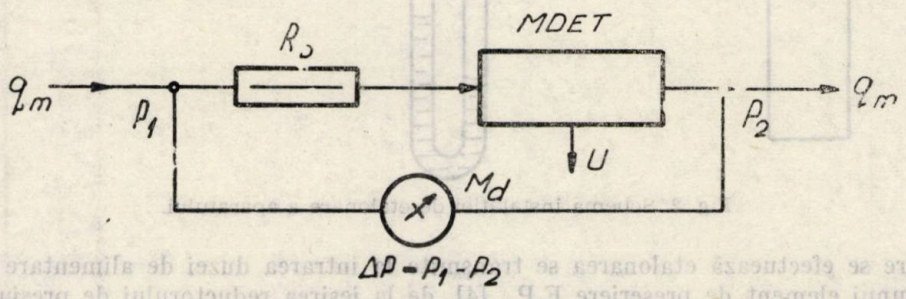


Fig. 1. Schema de principiu a micromanometrului.

Considerînd valoarea rezistenţei R_p mult mai mare decît rezistenţa hidraulică a liniilor de legătură, pentru regim laminar de curgere, se poate scrie, [2]:

$$\Delta P = R_p \cdot q_m \tag{1}$$

Acelaşi debit masic q_m, la trecerea prin microdebitmetrul electrotermic, generează o tensiune U în conformitate cu relaţia, [1]:

$$U = k \cdot q_m \tag{2}$$

Rezultă deci o dependență univocă și liniară între tensiunea de ieșire a microdebitmetrului și căderea de presiune ΔP:

$$U = \frac{k}{R_p} \cdot \Delta P = K \cdot \Delta P. \tag{3}$$

Măsurarea suprapresiunii și depresiunii cu micromanometrul electrotermic pentru gaze presupune deci trecerea din zona de măsurare spre atmosferă, respectiv din atmosferă spre zona de măsurare a unui debit de gaz q_m, debit ce este în funcție de valoarea rezistenței R_p. Metoda de măsurare poate fi utilizată numai în situația în care debitul maxim de gaz care circulă prin sistem nu afectează practic valoarea presiunii absolute din zona de măsurare.

În cazul măsurării depresiunii, caracteristica de etalonare se poate obține utilizînd instalația de etalonare a microdebitmetrului elaborată de autori, [3]. Este necesară doar intercalarea rezistenței pneumatice pe linia aerului care trece prin microdebitmetru.

La măsurarea suprapresiunii, este necesară stabilirea caracteristicilor de etalonare pentru fiecare gaz în parte, deoarece în ecuațiile (1) și (2) coeficienții k și R_p iau valori diferite de la un gaz la altul. Schema de principiu pentru etalonarea experimentală a aparatului este redată în fig. 2. Gazul cu

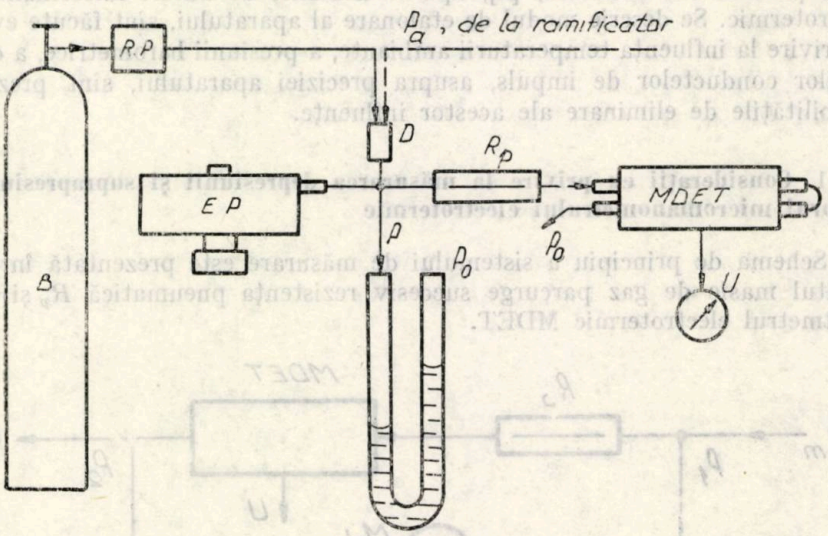


Fig. 2. Schema instalației de etalonare a aparatului.

care se efectuează etalonarea se transmite la intrarea duzei de alimentare D a unui element de prescriere E.P., [4], de la ieșirea reductorului de presiune R.P. a unei butelii B, iar în cazul etalonării cu aer, de la un ramificator de aer instrumental. Elementul de prescriere asigură la intrarea rezistenței pneumatice o suprapresiune P (măsurată la un manometru diferențial de precizie M_d), constantă și ajustabilă la diferite valori.

Dacă aparatul s-a etalonat pentru aer, dreptele de etalonare pentru alte gaze pot fi stabilite și pe cale teoretică. Într-adevăr, scriind ecuația (3) sub o formă mai explicită, avem:

$$U = \frac{k_1 \cdot c_p \cdot \rho}{k_2 \cdot \eta} \cdot \Delta P. \tag{4}$$

Din ecuația (4) se poate deduce relația generală de calcul a pantei caracteristicii de etalonare pentru orice gaz :

$$U_{gaz} = \frac{c_{pgaz} \cdot \rho_{gaz} \cdot \eta_{aer}}{c_{paer} \cdot \rho_{aer} \cdot \eta_{gaz}} \cdot \frac{U_{aer}}{\Delta P_{aer}} \cdot \Delta P_{gaz} \qquad (5)$$

unde : c_p, ρ, η — căldura specifică, densitatea și vîscozitatea aerului, respectiv a gazului

$U_{aer}/\Delta P_{aer}$ — panta caracteristicii de etalonare pentru aer.

2. Influența factorilor de mediu asupra indicației aparatului

În vederea încadrării într-o clasă de precizie corespunzătoare, este necesară evaluarea cantitativă a factorilor ce influențează indicația aparatului.

În condițiile folosirii unor rezistențe pneumatice simple, influența temperaturii ambiante se concretizează în principal prin variația termenului R_p din ecuația (3). Ținînd seama și de expresia rezistenței laminare, [4], se poate scrie :

$$U_{20} = U_t \, (1 + A \cdot \Delta T) \qquad (6)$$

în care :

$$A = \frac{(\eta_t/\rho_t)/(\eta_{20}/\rho_{20}) - 1}{\Delta T}$$

ΔT — diferența de temperatură $t - 20$, °C

Un calcul estimativ arată că variația indicației aparatului se încadrează în limitele de $\pm 13\%$ pentru aer cînd temperatura ambiantă variază cu ± 20 °C față de temperatura de referință.

În scopul îmbunătățirii preciziei de măsurare, s-au căutat posibilități de compensare a influenței temperaturii asupra valorii rezistenței pneumatice. Soluția cea mai simplă constă într-o astfel de realizare constructivă a acesteia încît modificarea dimensiunilor geometrice să anihileze influența temperaturii asupra parametrilor gazului, [5]. În vederea testării preciziei aparatului cu și fără termocompensare, s-au trasat caracteristicile de etalonare la temperaturile de 20 °C și 40 °C. În prima serie de încercări, în calitate de rezistență pneumatică R_p s-a folosit un simplu tub capilar din sticlă iar în seria a doua s-a introdus rezistența pneumatică cu termocompensare. Se constată că în cazul tubului capilar (fig. 3), caracteristicile de etalonare sînt net diferite și în concordanță cu considerațiile teoretice. În cazul rezistenței cu termocompensare, s-a obținut o singură caracteristică de etalonare (fig. 4), punctele experimentale determinate la cele două temperaturi plasîndu-se pe aceeași dreaptă.

În cazul utilizării rezistenței cu termocompensare la alte gaze decît aerul, compensarea influenței temperaturii nu va fi totală, însă la majoritatea gazelor aparatul : rămîne în clasă de precizie corespunzătoare, eroarea fiind determinată de diferența :

$$A = A_{gaz} - A_{aer} \qquad (8)$$

Pentru multe gaze uzuale (azot, hidrogen, CO_2, oxigen, metan, CO, etan, clor, aer umed, etc.), la o variație a temperaturii ambiante de ± 8 °C, erorile de măsurare rămîn sub $\pm 1\%$.

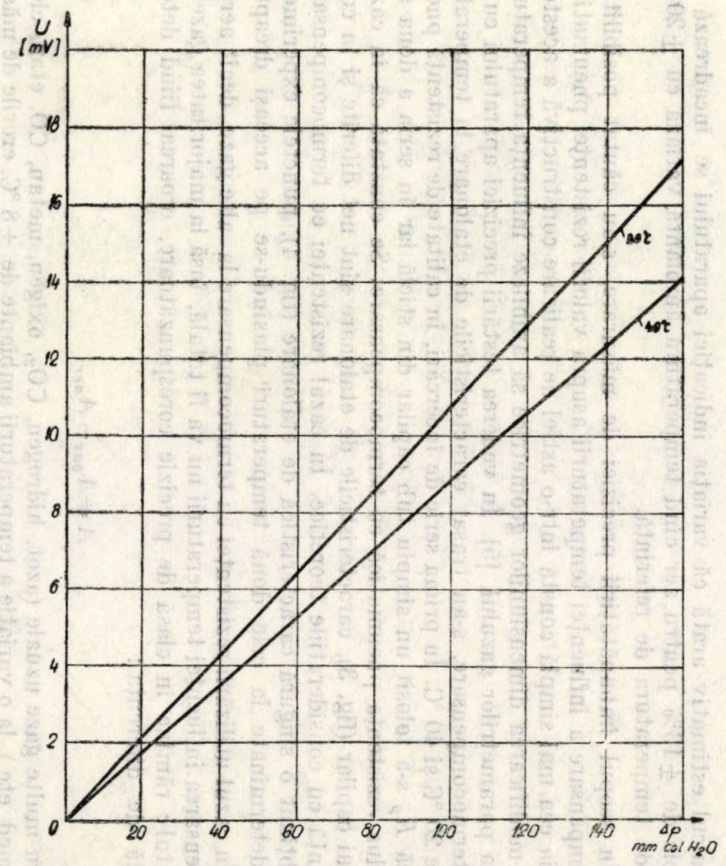


Fig. 3. Caracteristicile de etalonare ale aparatului fără termocompensare.

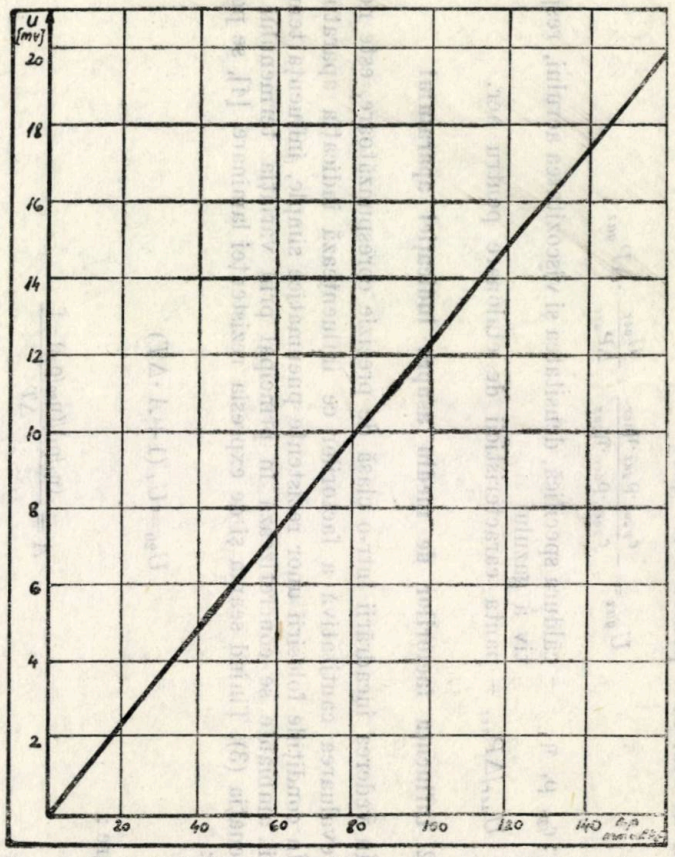


Fig. 4. Caracteristica de etalonare a aparatului cu termocompensare.

Fluctuaţiile presiunii barometrice pot influenţa precizia de măsurare numai prin variaţia rezistenţei pneumatice laminare, [4]. Din structura relaţiei (4) se poate deduce că, pentru măsurători de precizie avansată, tensiunea de ieşire a aparatului trebuie înmulţită cu un coeficient de corecţie:

$$K_p = \frac{P_{b\,ref}}{P_b} \tag{9}$$

unde: P_{bref}, P_b – presiunea barometrică la care s-a făcut etalonarea, respectiv presiunea barometrică efectivă.

Pentru variaţii obişnuite ale presiunii barometrice (745–765 mm Hg), erorile de măsurare rămîn sub $\pm 1{,}5\%$.

Căderea de presiune de-a lungul conductei de impuls provoacă erori de măsurare negative, ale căror valori s-au minimalizat prin păstrarea unui raport de 100 : 1 între rezistenţa pneumatică laminară şi cea a conductei de impuls.

În vederea testării în condiţii industriale, aparatul a fost instalat pentru măsurarea depresiunii în zona de ardere la un cazan al unei centrale termice. Verificarea încadrării în clasa de precizie s-a făcut incluzînd în montaj un manometru diferenţial cu domeniul de măsurare 0–3 000 N/m^2, de clasa 0,5. Tensiunea de ieşire s-a măsurat cu un milivoltmetru indicator clasa 1,5 cu scala 0–20 mV. La toate citirile (temperatura între 24 şi 30 °C şi presiunea barometrică între 750 şi 755 mm Hg), s-au găsit valori riguros constante atît pentru depresiune cît şi pentru tensiunea de ieşire şi totodată în concordanţă cu caracteristica de etalonare (fig. 4).

3. Concluzii

Micromanometrul electrotermic, înseriere a unei rezistenţe pneumatice termoinsensibile cu un microdebitmetru electrotermic, oferă posibilitatea măsurării cu precizie bună a unor suprapresiuni şi depresiuni foarte mici, facilitînd totodată posibilitatea transmiterii la distanţă a semnalului şi încadrarea aparatului în sisteme de reglare automată. În condiţii obişnuite de utilizare, aparatul se încadrează în clasa de precizie 2, nefiind necesare corecţii de citiri. Pentru condiţii mai deosebite, în vederea menţinerii clasei de precizie, sînt necesare corecţii a căror dificultate este însă redusă de simplitatea formulelor de corecţie şi de accesibilitatea datelor utilizate în formule.

BIBLIOGRAFIE

1. R. Minges, Delia Perju, A. Deaky: Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Tr. Vuia", seria Chimie, 1975, tom 20 (34), fasc. 1, pag. 111.
2. V. Ferner: Anschauliche Regelungstechnik, Berlin, VEB Verlag Technik, 1964.
3. Delia Perju, A. Deaky, T. Todinca: „Instalaţie de etalonare a microdebitmetrului pentru gaze" — în curs de publicare în Buletinul ştiinţific şi tehnic al I.P. „Tr. Vuia", seria Chimie.
4. Delia Perju: „Analiza automată continuă a amestecurilor de gaze bazată pe deosebirea componenţilor în privinţa căldurii molare şi a viscozităţii dinamice (procedeul termoviscozimetric)", teză de doctorat I.P. Iaşi, 1977.
5. R. Minges, A. Deaky, Delia Perju: Messen, Steuern, Regeln, 12, 1969, H 7, pag. 268.

MESSUNG DER KLEINEN ÜBER – UND UNTERDRÖKE MIT DEM ELEKTROTHERMISCHEN MIKROMANOMETER FÜR GASE

ZUSAMMENFASSUNG

In der Arbeit wird eine originelle Methode zur Messung von Gas – Über – und Unterdrucken angegeben. Im Prinzip besteht die Methode in der Serienschaltung des elektrothermischen Mikrogasdurchflussmessers mit einem laminären pneumatischen Wiederstand. Es wird die Etalonierungsmodalität des Aparates sowie der Einfluss einiger Faktoren auf seine Leistung beschrieben.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara
SERIA CHIMIE
Tom 26 (40) Fascicola 2 — 1981

CONTRIBUŢII LA STUDIUL PROCESULUI DE GRANULARE-USCARE ÎN STRAT FLUIDIZAT AL FOSFAŢILOR DE AMONIU

DE

MARTA MAYER, MINODORA MEDELEANU, MARIANA ŞORA, D. KOHN, M. MILOŞ

Primită la redacţie: 1.04.81

Lucrarea de faţă cuprinde o sinteză a cercetărilor experimentale la fază de laborator, urmărind stabilirea condiţiilor optime sub aspect tehnologic şi economic în procesul de granulare-uscare, în strat fluidizat a îngrăşămintelor complexe de tip fosfaţi de amoniu.

Aplicarea tehnicii fluidizării, combinată cu granularea şi uscarea, în scopul obţinerii unor granule complexe s-a extins de mai mulţi ani în domenii variate ale tehnologiei chimice, constituind o preocupare accentuată în domeniul îngrăşămintelor, respectiv a fosfaţilor de amoniu [1–10].

Aceasta se datoreşte desigur avantajelor certe ale procesului, între care se pot arăta [11–14]:

– Productivitate ridicată, din cauza duratei reduse a procesului.

– Reducerea la minimum a procesului de recirculare.

– Creşterea considerabilă a randamentului termic prin intensificarea schimbului termic.

– Obţinerea unor granule cu bună rezistenţă mecanică, de formă regulată, într-un spectru granulometric restrîns, practic, fără material grosier ceea ce determină o reducere a fazei de măcinare şi sortare şi deci a investiţiilor.

– Posibilitatea de realizare a procesului într-un singur aparat şi reglarea dimensiunilor particulelor de produs finit în limitele dorite prin automatizarea în întregime a procesului.

Stabilirea condiţiilor de experimentare a procesului de granulare-uscare, în strat fluidizat a implicat precizarea unor factori tehnologici şi fizico-chimici.

Astfel, se cunoaşte că fosfaţii de amoniu au compoziţie variabilă, între cele două limite corespunzătoare formelor $(NH_4)H_2PO_4$ şi $(NH_4)_2HPO_4$, în funcţie de raportul molar $RM=NH_3/H_3PO_4$. Deoarece în problematica de care se ocupă prezenta lucrare interesează fosfatul mono şi biamoniacal, respectiv amestecul acestora în diferite proporţii, în stabilirea condiţiilor de lucru trebuie să se ţină seama de variaţia solubilităţii acestora cu temperatura, la diferite rapoarte molare NH_3/H_3PO_4 şi diferite valori ale *p*H-ului soluţiei.

Temperatura reprezintă un factor important şi din punct de vedere al viscozităţii soluţiei (în vederea realizării unei bune pulverizări) precum şi al pierderilor posibile de NH_3.

În concluzie, regimul termic, corelat cu concentraţia pulpei amoniacale şi debitul de alimentare al pulpei de fosfaţi de amoniu au constituit variabilele tehnologice ale procesului studiat.

S-a avut în vedere de asemenea regimul hidrodinamic și durata procesului care influențează atît operația de fluidizare cît și fenomenul de transfer de căldură și de masă, care au loc concomitent.

Granulometria materiei prime și cea impusă produsului finit se corelează cu factorii de mai sus, permițînd conducerea procesului în anumite limite care să corespundă calitativ, cantitativ și economic unui optim tehnologic.

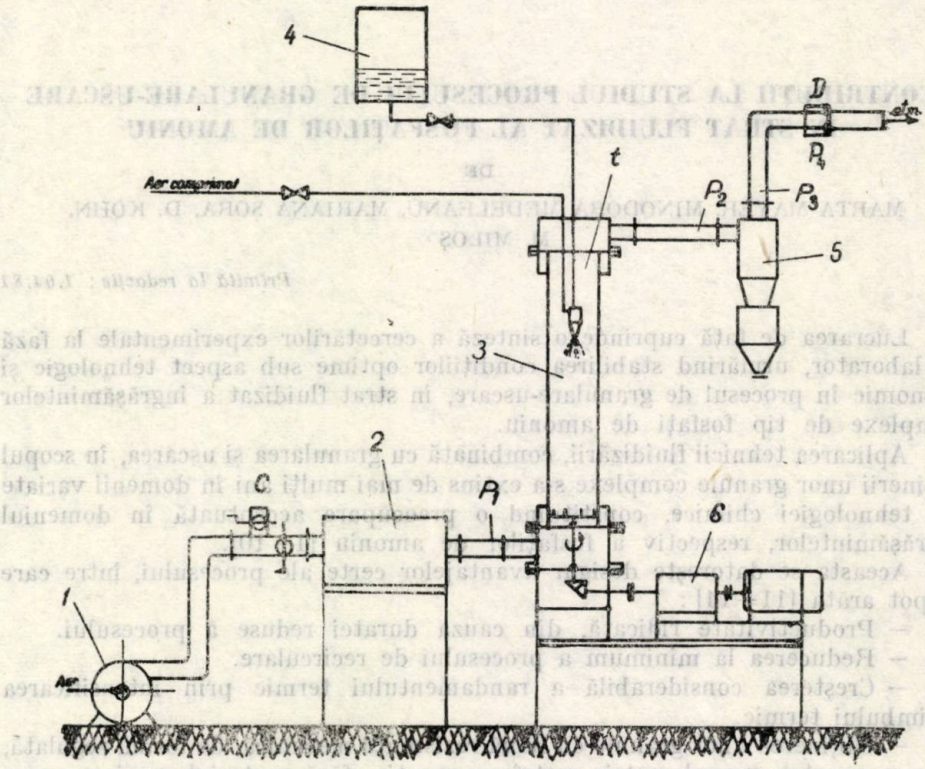


Fig. 1. Schema instalației experimentale de granulare-uscare în strat fluidizat :
1 — turbosuflantă ; *2* — încălzitor de aer; *3* — granulator; *4* — vas de măsură, soluție; *5* — ciclon; *6* — variator-reductor; *t* — termometru, termocupluri; *p* — racord presiune; *D* — diafragmă; *C* — clapetă.

Experimentările au fost realizate pe o instalație discontinuă. Schema instalației cu specificarea părților mai importante este prevăzută în fig. 1.

Pentru a dispune de datele necesare stabilirii parametrilor procesului de granulare-uscare în strat fluidizat în diverse puncte de control ale circuitului tehnologic sînt amplasate aparate de măsură și control, poziționate pe figură.

Testarea instalației sub aspect mecanic, termic și hidrodinamic a permis precizarea unor mărimi importante precum și a domeniului de valori ale acestora, în care se realizează în condiții bune procesul studiat. În acest scop s-au utilizat granule de îngrășămînt N.P. („recirculat") cu un diametru mediu de aproximativ 1 mm obținut prin sortare, precum și „recirculatul" propriu-zis cu o granulație determinată prin analiză granulometrică. În tabela 1 sînt prezentate rezultatele testărilor efectuate.

În cadrul experimentărilor efectuate s-au folosit ca materii prime :

a. Recirculat, pulbere de îngrășămînt, cu caracteristici granulometrice prezentate în tabela 2, cu un conținut de azot (amoniacal) de 17,55–18,1% și $RM = NH_3/H_3PO_4 = 1{,}59 - 1{,}6$ din care s-a constituit și suportul de granule.

Tabela 1

Regimul hidrodinamic pentru stratul de particule de recirculat

Pres. în mm col. H_2O			Δp diafragmă mm col. H_2O	Q_{gaze} m^3/h	Δp mm col. H_2O	strat fix/strat extins mm/mm	Observaţii
p_1 cuptor	p_2 granulator	p_3 ciclon					
70	51	20	18	40	19	0	Fără material încărcat, $\Delta p_{strat} = \Delta p_{sita}$
70	20	8	7	28	40	48/112	$d_{mediu} = 1$ mm
53	9	5	3	1,1	44	70/155	Pulbere de recirculat

Tabela 2

Analiza granulometrică a pulberii de recirculat

Nr. crt.	Reţinut pe sita nr.	Dimensiunile particulei mm	Cantitatea g	% greutatea
1	1,6	>1,6	1,368	1,368
2	1,00	>1,00	3,917	3,917
3	0,630	>0,630	26,167	26,167
4	0,315	>0,315	14,729	14,729
5	0,100	>0,100	31,687	31,687
6	0,063	>0,063	8,377	8,377
7	0,036	>0,036	11,127	11,127
8	pierderi	+ rest	2,628	2,628
	Total		100	100

b. Pulpa preparată din recirculantul de mai sus corectată pentru obţinerea unor rapoarte molare NH_3/H_3PO_4 de 1,1 ; 1,6 şi 1,871, cu acid fosforic conţinînd 49% P_2O_5 sau amoniac, soluţie de 25%, la temperaturi de 80–100 °C în funcţie de solubilitate.

Timpul de granulare s-a stabilit pe baza spectrului granulometric al produsului finit şi a variat între 30 şi 60 de minute.

Stratul fix iniţial de granule cu înălţimea de 75 mm a fost extins la un strat fluidizat cu înălţimea de 200 mm.

Parametrii tehnologici variabili ai procesului studiat au fost :

– Concentraţia soluţiei de stropire : s-au utilizat soluţii concentrate (20–25% H_2O), atît pentru a mări capacitatea de evaporare a aparatului, cît şi pentru a reduce supraumidificarea produsului, evitîndu-se aglomerarea.

– debitul de alimentare al pulpei : deoarece din punct de vedere economic, debitele mari pe unitatea de suprafaţă rentabilizează procesul, s-au ales debite pentru care la concentraţia dată a soluţiei să nu se producă aglomerarea granulelor (5–10 ml/minut) ; la un debit de 8 ml/minut se poate asigura

un con de stropire optim realizînd o pierdere minimă de soluție pe peretele aparatului.

– caracteristicile duzei de atomizare și înălțimea față de sită, respectiv stratul fix determină o bună pătrundere a soluției în stratul fluidizat și de asemenea pierderi minime pe pereții aparatului. Duza s-a etalonat la diferite temperaturi, deci viscozități ale soluțiilor.

– Regimul termic al aparatului, caracterizat prin temperatura de intrare în strat a aerului cald are un rol deosebit în asigurarea capacității optime de evaporare ; limitarea temperaturii a fost determinată de posibilitatea descompunerii fosfatului de amoniu și pierderi de amoniac, degradarea granulelor sau uscarea prematură a picăturilor din soluția pulverizată. La rapoartele molare NH_3/H_3PO_4 cu care s-a lucrat, temperatura la intrare în strat a variat între 90–115 °C.

– regimul hidrodinamic influențează procesul de fluidizare, regimul termic, creșterea granulelor precum și rezistența lor mecanică. Aplicarea agitării stratului a eliminat fenomenul de formare a canalelor (canalizarea) și a determinat o uniformizare a stratului fluidizat.

În tabelele 3, 5 și 7 se prezintă rezultatele obținute la pulpe cu diferite rapoarte molare, pe același recirculat-pulbere, iar în tabelele 4, 6 și 8 analizele granulometrice ale produsului granulat obținut.

Tabela 3

Condiții hidrodinamice și termice la granulare-uscare în strat fluidizat cu pulpă amoniacală RM = 1,1 și 20% H_2O

mm col. H_2O				Debit gaze mc/h	Timp min.	T_1 °C	T_2 °C	Debit stropire ml/min	Observații
p_1	p_2	p_3	Δh						
53	9	5	3	19	—	120	65	8	— Temperatura de preîncălzire = 100 °C
87	32	11	12	34,5	10	120	65	8	— Timp suplimentar de uscare, 8 minute
106	41	17	17	40	20	125	77	8	
119	56	25	28	51,5	30	120	80	8	
120	56	25	28	51,5	40	125	82	8	

Tabela 4

Analiza granulometrică a produsului obținut

Nr. crt.	Nr. sitei	Dimensiune particule mm	Cantitate g	% greutate a fracției respective
1	4	>4	0,7	0,47
2	2	>2	24,750	16,5 }
3	1,6	>1,6	51,650	34,43 } 78
4	1	>1	40,390	26,93 }
5	0,63	>0,63	32,330	21,55
6	0,1	>0,1	0,180	0,12
	rest	<0,1	—	—
total			150	100

Tabela 5

Condiţii hidrodinamice şi termice la granularea-uscarea în strat fluidizat cu pulpă amoniacală RM=1,871 şi 24,7% H_2O

mm col. H_2O				Debit gaze m^3/h	Timp. min.	T_1 °C	T_2 °C	Debit strop. pulpă ml/min	Observaţii
p_1	p_2	p_3	Δh						
52	9	5	3	19	—	100	50	8	— Temperatura de preîncălzire= 85 °C
87	32	11	12	34,5	10	105	62	8	
106	41	17	17	40	20	100	76	8	— Timp suplimentar de uscare= 13 min
119	56	25	28	51,5	30	100	78	8	

Tabela 6

Analiza granulometrică a produsului obţinut

Nr. crt.	Nr. sitei	Dimensiunile particulei mm	Cantitate g	% greutate a fracţiei respective
1	4	>4	29,368	22,68
2	2	>2	82,744	63,88
3	1,6	>1,6	7,922	6,12 } 75
4	1	>1	5,401	4,17
5	rest	<1	4,087	5,15
total			129,55	100

Tabela 7

Condiţii hidrodinamice şi termice la granularea-uscarea în strat fluidizat cu pulpă amoniacală RM=1,6 şi 20% H_2O

mm col. H_2O				Debit gaze m^3/h	Timp. min.	T_1 °C	T_2 °C	Debit strop. pulpă ml/min	Observaţii
p_1	p_2	p_3	Δh						
53	9	5	3	19	—	120	56	8	— Temperatura de preîncălzire 80 °C
87	32	11	12	34,5	20	120	62	8	
106	41	17	17	40	30	120	72	8	— Timpul suplimentar de uscare 5 minute
119	56	25	28	51,5	35	120	80	8	
120	56	25	28	51,5	40	120	80	8	
135	63	30	55	70	45	120	80	8	

Tabela 8

Analiza granulometrică a produsului finit

Nr. crt.	Nr. sitei	Dimensiunile particulei mm	Cantitatea g	% greutate a fracţiei respective	
1	>4	>4	8	4	
2	2,5	>2,5	96,3	48,15	
3	2	>2	51,5	25,75	
4	1,6	>1,6	27	13,5	94,7
5	1,25	>1,25	14	7	
6	1	>1	0,7	0,35	
7	0,63	>0,63	2,5	1,25	
8	rest	<0,63	—	—	
total			200	100	

În toate cazurile, randamentul în fracţiune utilă produs finit s-a situat între 75–95%, iar umiditatea finală a produsului a fost de 1%.

Folosind datele experimentale mai sus arătate, şi corelarea consumurilor specifice de materiale şi energii s-a stabilit înălţimea optimă a stratului fluidizat care asigură menţinerea unui regim optim al tuturor parametrilor de lucru, în funcţie de costul energiei electrice şi termice. Înălţimea optimă s-a calculat cu relaţia [15]:

$$\exp(K_4 \cdot h_{opt}) = 1 + K_4 \cdot h_{opt} + \frac{K_4}{K_1} K_2 + K_3 \frac{P_Q}{P_{el}} (t_1 - t_0) \qquad (1)$$

în care: h_{opt} – înălţimea optimă a stratului fluidizat, m

P_Q – preţul energiei termice, lei/kWh

P_{el} – preţul energiei electrice, lei/kWh

t_1 – temperatura aerului la intrarea în stratul fluidizat, °C;

t_0 – temperatura iniţială a aerului, °C

K_1, K_2, K_3, K_4 – constante, pentru condiţiile date de lucru.

Expresiile pentru calculul constantelor $K_1 - K_4$ sînt:

$$K_1 = \frac{(1-\varepsilon) \cdot g \cdot \rho_{solid}}{\rho_{aer} \cdot \eta \cdot 3{,}6} \cdot 10^{-6}; \quad K_2 = \frac{\Delta p_{sită}}{\rho_{aer} \cdot \eta \cdot 3{,}6} \cdot 10^{-6}$$

$$K_3 = \frac{c_{p\,aer} \cdot 10^{-3}}{3{,}6}; \quad K_4 = \frac{\beta \Sigma S (1-\varepsilon) P}{m_{gr} \cdot w_{aer} \cdot 3\,600} \cdot \frac{R_{apă}}{R_{aer}} \cdot \frac{\rho_{solid}}{\rho_{aer}}$$

În aceste relaţii:

ε – porozitatea stratului fluidizat

g – acceleraţia gravitaţională, m/s^2

ρ – masă specifică, kg/m^3

η – randamentul global al suflantei

$\Delta p_{sită}$ – pierderea de presiune prin sită, Pa

$c_{p\,aer}$ – căldura specifică a aerului, kJ/kg·grd

β – coeficient de transfer de masă, kg/m^2·oră·Pa

ΣS – suprafaţa totală a granulelor, m^2

P – presiunea totală, P

m_{gr} – masa produsului finit, kg

w_{aer} – viteza aerului în aparatul de fluidizare, m/s

$R_{apă}$, R_{aer} – constanta gazelor pentru vapori de apă şi aer, J/kg·K

Relația (1) a rezultat din combinarea ecuațiilor transferului de masă în procesul de uscare cu relațiile caracteristice fluidizării și cu unele mărimi ce se corelează cu prețul energiei termice și electrice.

Porozitatea stratului fluidizat ($\varepsilon=0,67$) s-a calculat pe baza invarianților specifici procesului utilizînd diametrul echivalent al granulelor, iar porozitatea stratului fix a fost determinată experimental.

Coeficientul de transfer de masă calculat din ecuațiile criteriale [16] a rezultat: $\beta=1,172\cdot10^{-3}$ kg/m^2·oră·Pa.

Cu valorile calculate ale constantelor K_1-K_4 la o diferență de temperatură $t_1-t_0=90$ °C (condiții de experimentare) cu prețurile actuale ale energiei termice și electrice, ecuația (1) devine:

$$\exp(19,202\cdot h_{opt}) = 1+19,202\cdot h_{opt}+50,434 \qquad (2)$$

Rezolvarea acestei ecuații se poate face fie grafic, soluția rezultînd din intersecția liniilor redate prin ecuațiile:

$$y_1=e^{19,202\cdot h_{opt}} \text{ și } y_2=1+19,202\cdot h_{opt}+50,434$$

fie analitic, calculînd valorile y_1 și y_2 din ecuațiile de mai sus, pentru diferite valori ale lui h, admise în domeniul oferit de instalația experimentală; pentru limitarea domeniului în care se află h_{opt} s-a admis o valoare minimă, cu puțin mai mare decît înălțimea stratului fix final ($h_{min}=100$ mm) și o valoare maximă care a depășit extinderea realizată experimental ($h_{max}=250$ mm). În ambele cazuri înălțimea optimă corespunde soluției: $y_1=y_2$ și a rezultat $h_{opt}=210$ mm

Concluzii

1. Experimentările efectuate au permis obținerea unor produse granulate superioare, de îngrășămînt NP, cu umiditate de 1%, cu un spectru granulometric restrîns, ceea ce reduce considerabil consumul energetic al procesului tehnologic în ansamblu, prin reducerea la minimum a fazelor de măcinare și sortare.

2. Folosirea stratului fluidizat determină o intensificare accentuată a fenomenelor de transfer, procedeul de granulare-uscare în strat fluidizat fiind superior din punct de vedere energetic față de granulările realizate în tambur și urmate de uscare în cuptor rotativ.

3. Metoda aplicată pentru stabilirea înălțimii optime a stratului fluidizat poate furniza date concrete, reale, pentru conducerea procesului de granulare-uscare în strat fluidizat, în condiții optime din punct de vedere economic, respectiv al ansamblului de energii angajate în proces.

BIBLIOGRAFIE

1. A.F. Lojehnin, V.N. Pascenko; Him. Prom. 44, 45 (1968).
2. W. Davies, W.T. Gloor; J. Pharm. Sci. 60, 12 (1971).
3. W. Davies, W.T. Gloor; J. Pharm. Sci. 61, 618 (1972).
4. Z. Ormoș; Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprem, 1, 207 (1973).
5. Z. Ormoș, K. Pataky, B. Csukas; Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprem, 1, 307 (1973).
6. Z. Ormoș, K. Pataky, B. Csukas; Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprem, 1, 463 (1975).
7. Z. Ormoș, K. Pataky, B. Csukas; Hungarian Journal of Industrial Chemistry Veszprem, 1, 475 (1973).

8. M. W. Scott, H. A. Lieberman, A. S. Rankell, J. V. Battista; J. Pharm. Sci. 314 (1964).
9. M. W. Scott, H. A. Lieberman, A. S. Rankell, J. V. Battista; J. Pharm. Sci. 320 (1964).
10. S. Contini, M. Atasoy; Pharm. Techn. 5, 144 (1966).
11. N. A. Sahova, A. I. Pronin, I. C. Crisaev; Him. Prom. 8, 606 (1977).
12. Ia. I. Mustamov, M. V. Lîkov, ş.a.; Him. Prom. 6, 463 (1977).
13. * * * U.S.S.R. 424 590(Cl.B.01.jC.05.6) (1974).
14. M. V. Lîkov, L. P. Belozerov, ş.a.; Him. Prom. 2, 115 (1978).
15. L. Mörl, J. Sechse, L. Schnart, M. Mittelstrass; Chemische Technik 6, 295 (1979).
16. Em. A. Bratu, Operaţii şi utilaje în industria chimică, vol. II, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1970.

BEITRAGE ZUM WIRBELSCHICHTGRANULIERUNG UND TROCKNUNG DER AMMONIUMPHOSPHATE

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die Resultate der Wirbelschichtgranulation der Ammoniumphosphate vorgestellt, die experimentell in einem diskontinuirlichen Laboratoriumwirbelschichtapparat ermittelt wurden. Die Arbeitsbedingungen bei welchen die Installation optimale Resultate ermöglichte, sowohl was den ökonomischen Standpunkt, als auch die Qualität der erhaltenen Granulate anbelangt, wurden bestimmt. Die dem Prozess spezifischen tehnologischen Parameter, (experimentell ermittelten), wurden mathematisch korelliert und so die optimale Einwirkung der Wirbelschicht für das gegebene System gefunden.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) **Fascicola 2 — 1981**

ASUPRA UNOR PARTICULARITĂŢI ALE DESCĂRCĂRII CATODICE A HIDROGENULUI

DE

C. RADOVAN, V. COCHECI

Primită la redacţie: 8.04.81

Este uzual acceptat conceptul potrivit căruia în mediu acid descărcarea hidrogenului decurge din ionii H^+ (H_3O^+), iar în mediu alcalin din molecule de apă [1], după reacţiile globale:

$$2(H^+ + OH^-) + 2e^- \Rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (1)$$

$$2H_2O + 2e^- \Rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (2)$$

*p*H-ul convenţional de trecere de la descărcarea dintr-o specie reactantă la alta fiind *p*H=7. În mai multe situaţii concrete de descărcare se demonstrează că acest *p*H „de trecere" este mai mare decît 7 [2–7]. De altfel, pornind de la analiza tipurilor de energii ce se pun în joc la interfaţă, Kristalik [4, 5] stabileşte relaţii, care corectează relaţia lui Brönsted şi definesc un *p*H de trecere mai mare decît 7.

Ca o particularitate, susceptibilă de discuţie, a descărcării hidrogenului din mediu acid apar situaţiile, în care pe curba de polarizare se manifestă un curent limită succedat de o ramură ascendentă. Asemenea curenţi limită au fost semnalaţi de Vielstich şi Jahn [8], pentru două tipuri de electroliţi şi cazul privind descărcarea din acizi tari diluaţi a intrat în literatură [1], ca şi o situaţie tipică de curent limită real al descărcării hidrogenului, ceea ce ar presupune condiţia unei activităţi (concentraţii) $[H^+]_s$, la suprafaţa catodului, egală cu zero.

Rezumînd aceste aspecte, curba de polarizare a descărcării hidrogenului, *abc*, cu manifestare de curent limită se va prezenta ca în figura 1, i_d fiind curentul limită, urmat de ramura *c* ascendentă a curbei.

Spre deosebire de alte situaţii, ramura ascendentă de după palier nu corespunde unui alt proces, ci tot descărcării de hidrogen, aspect care nu este analizat în literatură.

Considerăm că această imagine asupra curentului limită al descărcării hidrogenului şi asupra curbei de polarizare în ansamblu trebuie perfectată prin cîteva detalieri, lucru pe care ni-l propunem în prezenta lucrare. În acest scop vom lua în discuţie rolul modificării activităţii ionilor H^+, adică $[H^+]_s$ şi implicit a pH_s, la suprafaţa catodului, respectiv la P.H.E. (Planul Helmholtz Exterior).

Este cunoscut că în urma decărcării hidrogenului, în concordanţă cu reacţiile globale (1) şi (2), are loc o alcalinizare a stratului de lîngă catod, corespunzător scăderii lui $[H^+]_s$ şi respectiv creşterii pH_s-ului. Adică $[H^+]_s < [H^+]_0$,

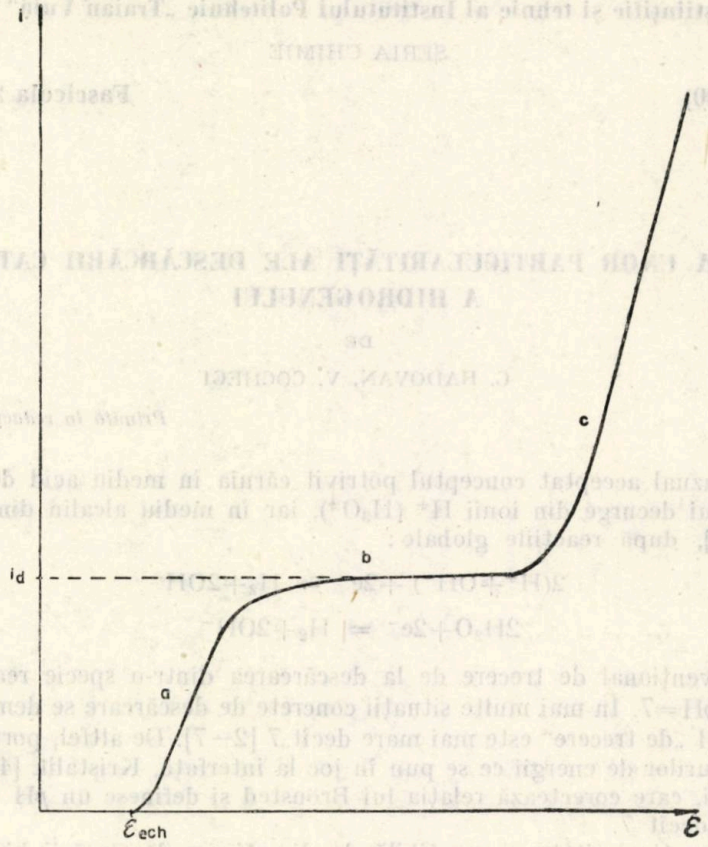


Fig. 1. Alura tipică a curbei de polarizare catodice a descărcării hidrogenului din acizi tari diluați :
a, c — ramuri ascendente; *b* — domeniul curentului limită i_d.

unde $[H^+]_0$ este activitatea ionilor de hidrogen în volumul catolitului, respectiv $pH_s > pH_0$. Această alcalinizare poate fi foarte pronunțată [9—11] și după cum a semnalat Kublanovschi și colaboratorii la un $pH_0 > 2$, pentru cîteva densități de curent, intdependent de pH_0 din volumul catolitului, pH_s-ul se stabilizează la valori foarte mari, în jurul valorii $pH_s = 12$, dar $[H^+]_s$ nu devine zero. Ținînd seama de aceste aspecte, considerăm că analiza curbelor de polarizare ale descărcării hidrogenului, cu manifestarea de curent limită trebuie să fie legată de modificările de polarizare ce survin la modificarea $[H^+]_s$.

Într-un model simplificat, curba de polarizare accesibilă poate fi surprinsă ca rezultatul unirii unor puncte de pe curbe virtuale de polarizare, descrise de relații de transfer de sarcină la $[H^+]_s$ variabil, pentru diverse valori ale lui $[H^+]_s$, cînd punctele accesibile care descriu curba de polarizare urmăresc legea de variație $i - [H^+]_s$, și ar motiva manifestarea unui curent limită aparent ca în figura 2, la o variație mare și bruscă a lui H^+_s. Noțiunea de curbe virtuale de polarizare a fost introdusă pentru prima dată în lucrarea [12].

Fiecare curbă virtuală, ar fi descrisă printr-o relație de forma :

$$i = \text{const.}[H^+] \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta} \qquad (3)$$

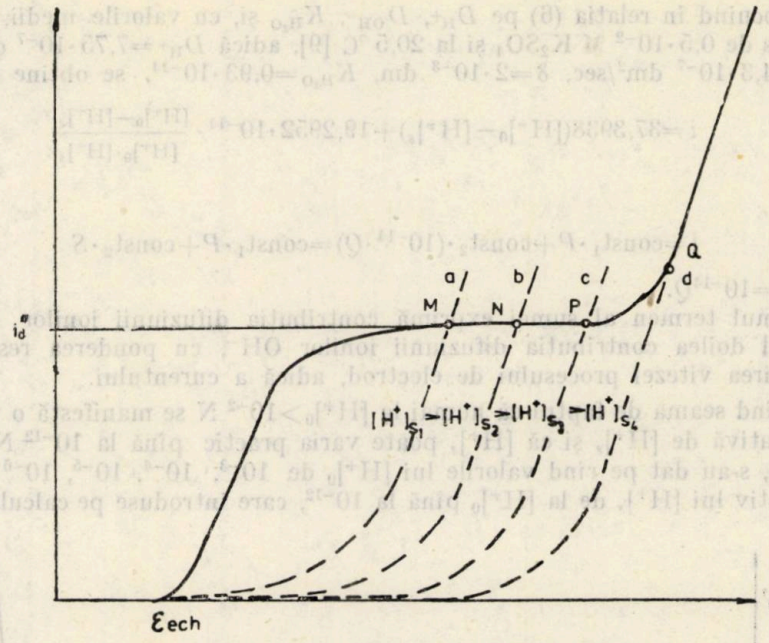


Fig. 2. Curba de polarizare catodică :
a, b, c, d — curbe virtuale de polarizare la $[H^+]_{s_1} > [H+]_{s_2} > [H^+]_{s_3} > [H+]_{s_4}$;
M, N, P, Q — puncte accesibile situate pe curba de polarizare reală;
i_d^* — curentul limită (aparent).

la ζ =constant şi $[H^+]_s < [H^+]_0$, respectiv egal cu $[H^+]_{s_1} > [H^+]_{s_2} > [H^+]_{s_3} > [H^+]_{s_4}$.

Pentru acizii tari concentraţi, cînd $[H^+]_s \approx [H^+]_0$, nu se va mai manifesta curent limită şi întreaga curbă va fi descrisă prin ecuaţia (3) la un $[H^+]_s$ aproximativ constant. Modificările lui $[H^+]_s$ se vor manifesta pregnant numai la acizii tari diluaţi sau relativ diluaţi.

Într-o etapă de analiză mai detaliată considerăm oportună luarea în discuţie a bilanţului de electrod. Forma aproximată pe care o propunem, în prezenţa unui mare exces de electrolit străin (ζ =0), corespunde egalităţii care însumează fluxurile de difuziune şi migrare.

$$i = \frac{F \cdot D_{H^+}}{\delta} ([H^+]_0 - [H^+]_s) - \frac{F \cdot D_{OH^-}}{\delta} ([OH^-]_0 - [OH^-]_s) + i\,(t_{H^+} + t_{OH^-}). \quad (4)$$

Relaţia (4) va fi aplicabilă în condiţia existenţei excesului de electrolit străin $A_z K_y$, cînd suma numerelor de transport $t_A y^+ + t_K z^- = 1$ şi respectiv $1 - (t_H + t_{OH^-}) \simeq 1$, iar fluxurile de difuziune şi migrare ale anionului şi cationului sării în exces se anulează, fiind egale şi opuse ca sens (restul mărimilor din relaţie au semnificaţia cunoscută).

În aceste condiţii relaţia (4) va lua forma :

$$i = \frac{FD_{H^+}}{\delta} ([H^+]_0 - [H^+]_s) - \frac{FD_{OH^-}}{\delta} ([OH^-]_0 - [OH^-]_s) \quad \cdot (5)$$

respectiv :

$$i = \frac{FD_{H^+}}{\delta} ([H^+]_0 - [H^+]_s) + \frac{FD_{OH^-}}{\delta} \cdot K_{H_2O} \frac{[H^+]_0 - [H^+]_s}{[H^+]_0 \cdot [H^+]_s} \quad (6)$$

unde K_{H_2O} este produsul ionic al apei, $K_{H_2O} = [H^+]_0 \cdot [OH^-]_0 = [H^+]_s \cdot [OH^-]_s$

Înlocuind în relația (6) pe D_{H^+}, D_{OH^-}, K_{H_2O} și, cu valorile medii, pentru un exces de $0{,}5 \cdot 10^{-2}$ M K_2SO_4 și la 20,5 °C [9], adică $D_{H^+} = 7{,}75 \cdot 10^{-7}$ dm²/sec, $D_{OH^-} = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$ dm²/sec, $\delta = 2 \cdot 10^{-3}$ dm, $K_{H_2O} = 0{,}93 \cdot 10^{-14}$, se obține relația :

$$i = 37{,}3938([H^+]_0 - [H^+]_s) + 19{,}2952 \cdot 10^{-14} \cdot \frac{[H^+]_0 - [H^+]_s}{[H^+]_0 \cdot [H^+]_s} \qquad (7)$$

sau :

$$i = \text{const}_1 \cdot P + \text{const}_2 \cdot (10^{-14} \cdot Q) = \text{const}_1 \cdot P + \text{const}_2 \cdot S \qquad (8)$$

unde $S = 10^{-14} Q$.

Primul termen al sumei exprimă contribuția difuziunii ionilor H^+, iar cel de-al doilea contribuția difuziunii ionilor OH^-, cu ponderea respectivă în definirea vitezei procesului de electrod, adică a curentului.

Ținînd seama de faptul că numai la $[H^+]_0 > 10^{-2}$ N se manifestă o variație semnificativă de $[H^+]_s$ și că $[H^+]_s$ poate varia practic pînă la 10^{-12} N adică $pH_s = 12$, s-au dat pe rînd valorile lui $[H^+]_0$ de 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6} și 10^{-7} și respectiv lui $[H^+]_s$ de la $[H^+]_0$ pînă la 10^{-12}, care introduse pe calculator au

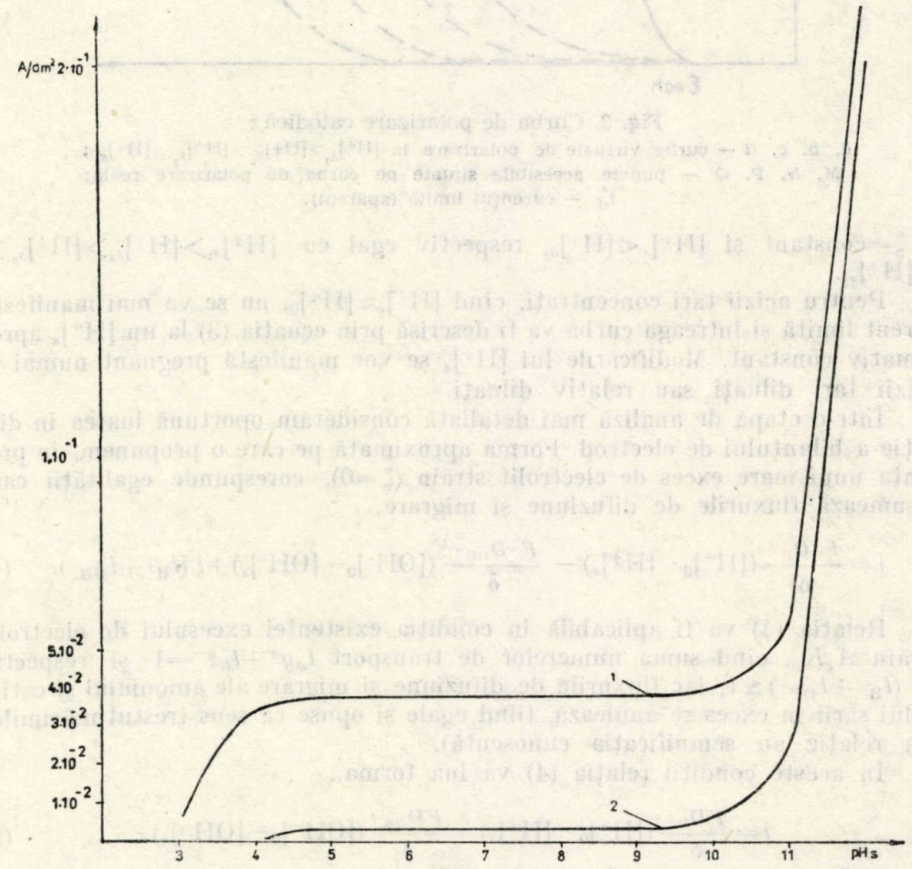


Fig. 3. Curbe calculate ale dependenței i — pH_s :

1 — $[H^+]_0 = 10^{-3}$ N ; $[H^+]_s = 10^{-3{,}1} \ldots 10^{-12}$; 2 — $[H^+]_0 = 10^{-4}$ N ; $[H^+]_s = 10^{-4{,}1} \ldots 10^{-13}$ electrolit de fond : $K_2SO_4 - 0{,}5 \cdot 10^{-2}$ M ; 20,5 °C ; $D_{H^+} = 7{,}75 \cdot 10^{-7}$ dm²/sec ; $D_{OH^-} = 4{,}3 \cdot 10^{-7}$ dm²/sec ; $\delta = 2 \cdot 10^{-3}$ dm ; $K_{H^2O} = 0{,}93 \cdot 10^{-4}$.

dat variațiile $P=f([H^+]_s)$, $S=f([H^+]_s)$ și $i=f([H^+]_s)$ și respectiv $\log P=f(-\log [H^+]_s)$, $\log S=f(-\log [H^+]_s)$ și $\log i=f(-\log [H^+]_s)$ adică $\log P=f(pH_s)$, $\log S=f(pH_s)$ și $\log i=f(pH_s)$.

În figura 3 și figura 4 sînt redate dependențele calculate ale lui $i=f(pH_s)$, la condițiile de $[H^+]_0$ și $[H^+]_s$ date mai sus. După cum se observă din urmărirea curbelor calculate, de regulă, variația curentului de pH_s prezintă două

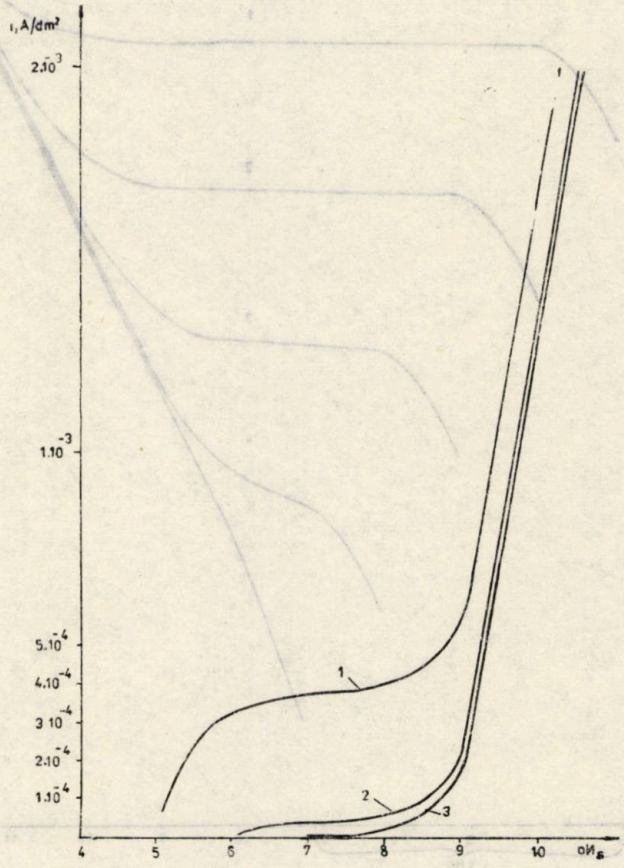


Fig. 4. Curbe calculate ale dependenței i—pH_s :
1—$[H^+]_0=10^{-5}$ N; $[H^+]_s=10^{-5,1}\ldots 10^{-12}$; 2—$[H^+]_0=10^{-6}$; $H^+]_s=10^{-6,1}\ldots 10^{-12}$; 3—$[H^+]_0=10^{-7}$ N; $[H^+]_s=10^{-7,1}\ldots 10^{-12}$.

ramuri ascendente ce preced și succed un domeniu de aproximativă constanță a sa, extins la un $[H^+]_0$ mare (pH_0 mic) și mai atenuat pe măsura scăderii lui $[H^+]_0$ (creșterii lui pH_0), încît la $pH=7$ practic nu se mai sesizează manifestarea limitării de curent. Citînd curbele invers, ca pH_s în funcție de i se poate sesiza legea de variație a lui pH_s cu viteza impusă procesului, care implică un domeniu al variației relativ mici a pH_s, urmată de o variație practic bruscă și mare, cu intrare apoi în domeniul de variație mică și aproximativă stabilizare și „limitare" a lui pH_s, corespunzător unor curenți mari.

Aceste aspecte sînt puse în evidență și mai clar în dependențele $\log i=pH_s$, redate în fig. 5, care permit și o comparare a curenților condiționați de pH_0 (pH-ul din volumul electrolitului, citit pe abcisă pentru începutul curbe-

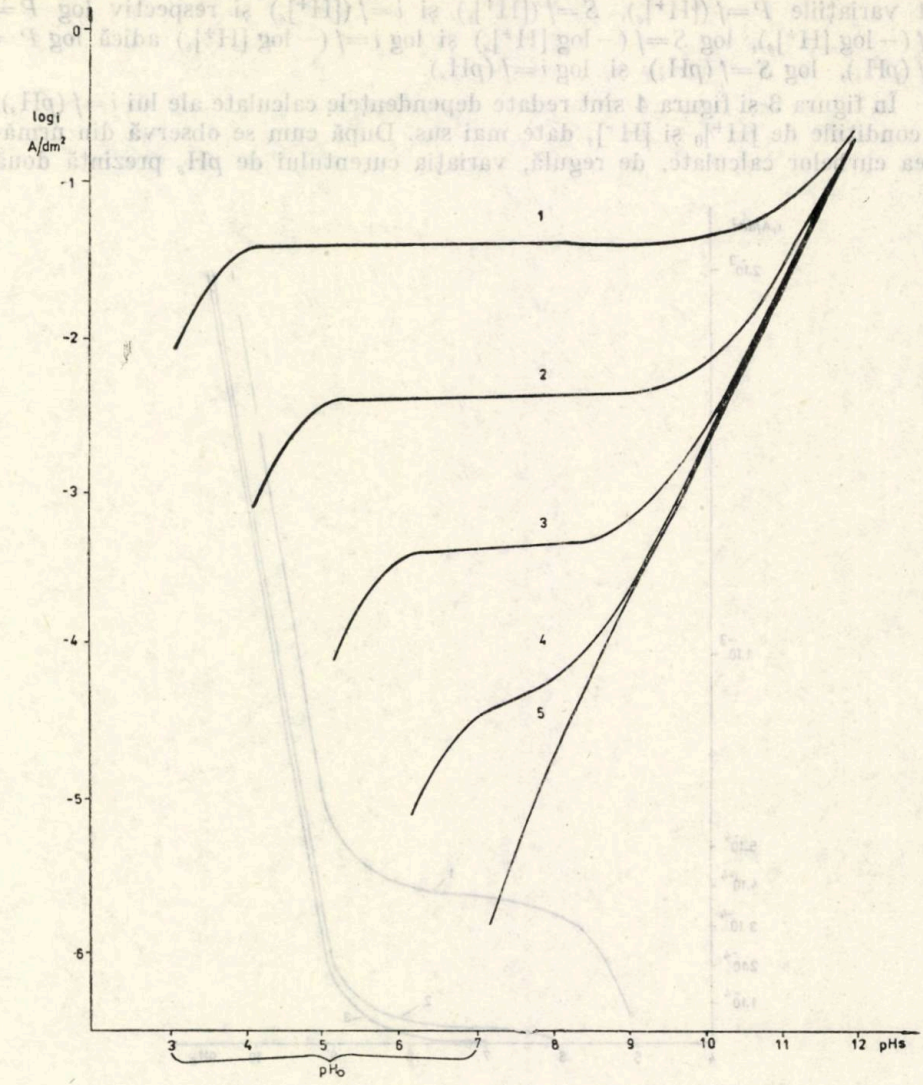


Fig. 5. Valori calculate ale dependenței log i—pH, :
1—$[H+]_0=10^{-3}$ N ; $[H^+]_s=10^{-3,1}\ldots10^{-12}$; 2—$[H^+]_0=10^{-4}$ N ; $[H^+]_s=10^{-4,1}\ldots10^{-12}$; 3—$[H^+]_0=10^{-5}$ N ; $[H^+]_s=10^{-5,1}\ldots10^{-12}$; 4—$[H^+]_0=10^{-6}$ N ; $10^{-6,1}\ldots10^{-12}$; 5—$[H^+]_0=10^{-7}$ N ; $[H^+]_s=10^{-7,1}\ldots10^{-12}$.

lor). După cum se observă la creșterea pH$_0$ pînă la pH$=7$ se intră practic în domeniul unei variații liniare a lui log i cu pH$_s$.

În fig. 6 sînt redate în coordonate logaritmice dependențele calculate ale funcțiilor P și S din relația (8), în funcție de pH$_s$, prin curbele 1, 2, 3, 4 și 5 respectiv prin curba $m=1'$, $2'$, $3'$, $4'$, și $5'$.

După cum se observă, la variația lui pH$_s$, funcția P, care exprimă contribuția termenului de difuziune a ionilor H^+, indiferent de valorile pH$_0$ și $[H^+]_0$, intră într-un domeniu de constanță, cu atît mai extins cu cît pH$_0$ este mai mic. Funcția S, care exprimă contribuția termenului de difuziune a ionilor OH^-, în gradient de $[OH^-]$ sau tot în gradient de $[H^+]$, la pH$_s>4$, variază

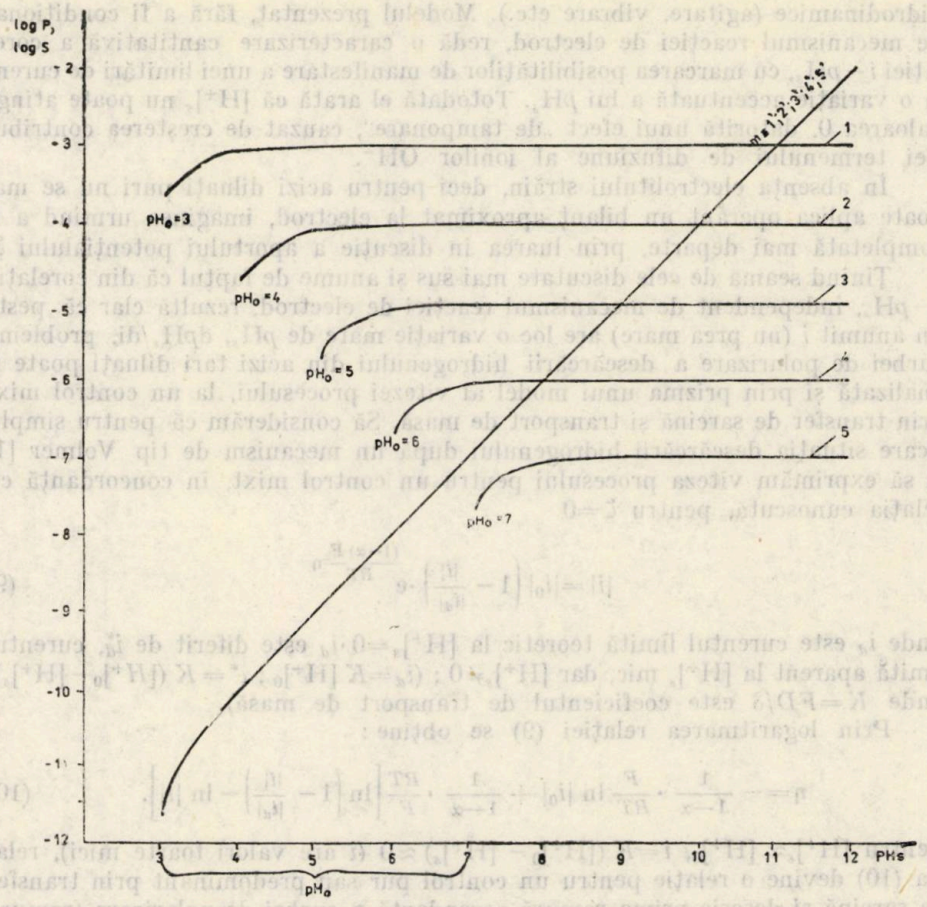


Fig. 6. Valori calculate ale funcțiilor $\log P = f(pH_s)$ și $\log S = f(pH_s)$;

$P = [H^+]_0 - [H^+]_s$; $S = 10^{-14} \cdot \frac{[H^+]_0 - [H^+]_s}{[H^+]_0 \cdot [H^+]_s}$: 1, 2, 3, 4, 5, $-\log P - pH_s$; 1′, 2′, 3′, 4′, 5′, $\equiv m - \log S - pH_s$; 1, $1' - [H^+]_s = 10^{-3,1} \ldots 10^{-12}$; $[H^+]_0 = 10^{-3}$ N; 2, $2' - [H^+]_s = 10^{-4,1} \ldots 10^{-12}$; $[H^+]_0 = 10^{-4}$ N; 3, $3' - [H^+]_s = 10^{-5,1} \ldots 10^{-12}$; $[H^+]_0 = 10^{-5}$ N; 4, $4' - [H^+]_s = 10^{-6,1} \ldots 10^{-12}$; $[H^+]_0 = 10^{-6}$ N; 5, $5' - [H^+]_s = 10^{-7,1} \ldots 10^{-12}$; $[H^+]_0 = 10^{-7}$ N;

practic liniar cu pH_s. Ea este descrisă de curba m, care în funcție de pH_0 are valabilitate limitată pe intervalele marcate de $pH_0 = pH_s$ inițial și pH_s final. Pentru un $[H^+]_0$ mare, respectiv pH_0 mic, contribuția termenului de difuziune a ionilor OH^- este neglijabilă comparativ cu cea a termenului de difuziune a ionilor H^+, fiind de exemplu la $pH_0 = 3$ și $pH_s = 4$ cu șapte ordine de mărime mai mică. Neglijarea sa pentru un asemenea domeniu este deci justificată și așa se și procedează uzual la stabilirea relațiilor vitezei procesului în funcție de termenul de difuziune [13]. Pe măsură ce pH_0 este mai mare, creșterea lui pH_s duce însă la o creștere a ponderii acestui termen, care devine tot mai pregnantă. Trebuie remarcat totodată, că din punct de vedere a curentului, cele două fluxuri de difuziune sînt identice ca aport, lucru redat clar în figura 5. Detalierile făcute sînt însă necesare, pentru că pe de o parte motivează ramura ascendentă a curbei de polarizare de după curentul limită, iar pe de altă parte ele permit o interpretare mai exactă a modificărilor de proces, cu precizarea aportului speciilor ionice care difuzează, la intervenția schimbărilor condițiilor

hidrodinamice (agitare, vibrare etc.). Modelul prezentat, fără a fi condiționat de mecanismul reacției de electrod, redă o caracterizare cantitativă a corelației $i-pH_s$, cu marcarea posibilităților de manifestare a unei limitări de curent la o variație accentuată a lui pH_s. Totodată el arată că $[H^+]_s$ nu poate atinge valoarea 0, datorită unui efect „de tamponare", cauzat de creșterea contribuției termenului de difuziune al ionilor OH^-.

În absența electrolitului străin, deci pentru acizi diluați puri nu se mai poate aplica operant un bilanț aproximat la electrod, imaginea urmînd a fi completată mai departe, prin luarea în discuție a aportului potențialului ζ.

Ținînd seama de cele discutate mai sus și anume de faptul că din corelația $i-pH_s$, independent de mecanismul reacției de electrod, rezultă clar că peste un anumit i (nu prea mare) are loc o variație mare de pH_s, dpH_s/di, problema curbei de polarizare a descărcării hidrogenului din acizi tari diluați poate fi analizată și prin prizma unui model al vitezei procesului, la un control mixt prin transfer de sarcină și transport de masă. Să considerăm că pentru simplificare situația descărcării hidrogenului după un mecanism de tip Volmer [1] și să exprimăm viteza procesului pentru un control mixt, în concordanță cu relația cunoscută, pentru $\zeta=0$

$$|i|=|i_0|\left(1-\frac{|i|}{|i_d|}\right)\cdot e^{\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta} \tag{9}$$

unde i_d este curentul limită teoretic la $[H^+]_s=0\cdot i_d$ este diferit de i_d^*, curentul limită aparent la $[H^+]_s$ mic, dar $[H^+]_s\neq 0$; ($i_d=K\,[H^+]_0$; $i^*=K\,([H^+]_0-[H^+]_s)$, unde $K=FD/\delta$ este coeficientul de transport de masă).

Prin logaritmarea relației (9) se obține :

$$\eta=-\frac{1}{1-\alpha}\cdot\frac{F}{RT}\ln|i_0|+\frac{1}{1-\alpha}\cdot\frac{RT}{F}\left[\ln\left(1-\frac{|i|}{|i_d|}\right)-\ln|i|\right]. \tag{10}$$

Pentru $[H^+]_s\approx[H^+]_0$, $i=K\,([H^+]_0-[H^+]_s)\approx 0$ (i are valori foarte mici), relația (10) devine o relație pentru un control pur sau predominant prin transfer de sarcină și descrie prima ramură ascendentă a curbei de polarizare (ramura a, figura 1).

Peste un anumit prag al valorii curentului (densitatea de curent), după cum s-a arătat, $[H^+]_s$ prezintă o variație pronunțată, ceea ce va duce la manifestarea pregnantă a controlului prin difuziunea ionilor H^+ cu limitare de curent dictată de valoarea foarte mică a lui $[H^+]_s$ și instituirea curentului limită aparent. Pe acest domeniu, contribuția termenului de transfer de sarcină devine comparativ neglijabilă.

Cînd $[H^+]_s$ se stabilizează la o valoare mică, sau se stabilizează practic, comparativ cu situația ce percede această „stabilizare", la o valoare $[H^+]_s^*$, printr-un efect de „tamponare" dictat de aportul crescînd al difuziunii OH^- analizat anterior, se intră într-un nou domeniu al corelației $i-\eta$. Acest lucru, mai evident pentru considerarea unui $[H^+]_s$ mic, adică $[H^+]_s^*\ll[H^+]_0$, va corespunde, prin prisma relației (10), la $i/i_d=$const. și respectiv la instituirea din nou a unei relații practic (aparent) pure de control prin transfer de sarcină, la care i crește cu η exponențial. Sensul fizic mai exact al acestui domeniu a fost prins de detalierile modelului anterior, ceea ce corelat cu analiza de mai sus, explică ramura ascendentă a curbei de polarizare de după curentul limită (ramura c, figura 1) printr-o variație exponențială, la instituirea unei contribuții semnificative a termenului de difuziune a ionilor OH^-, în contextul unui efect „de tamponare" a $[H^+]_s$ și practic de stabilizare la valori mici.

Matematic aceste considerații pot fi prinse în relația (11) pentru controlul combinat, echivalentă cu relația (9).

$$i = i_0 \cdot \frac{[H^+]_s}{[H^+]_0} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta} \quad (11)$$

La un η global mult mai mare și pentru $[H^+]_s = [H^+]_s^*$ stabilizat, raportul $[H^+]_s/[H^+]_0$ devine practic constant.

Pentru acizii diluați puri, cînd $\zeta \neq 0$ și variabil, acesta se exprimă prin relația cunoscută :

$$\zeta = -\frac{RT}{F} \ln [H^+]_s + \frac{RT}{F} \ln [H^+]_0 \quad (12)$$

Viteza procesului pentru un control prin transfer de sarcină pur va fi descrisă de relația [1] :

$$i = k \underbrace{[H^+]_0 \cdot e^{-\frac{F}{RT}\zeta}}_{[H^+]_s} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}(\varepsilon-\zeta)} \quad (13)$$

și respectiv :

$$i = k \cdot [H^+]_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\varepsilon} \cdot e^{-\frac{\alpha F}{RT}\zeta} \quad (14)$$

de unde înlocuind pe ζ, se obține :

$$i = k \cdot [H^+]_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F\varepsilon}{RT}} \cdot \left(\frac{[H^+]_s}{[H^+]_0}\right)^{\alpha} \quad (15)$$

și respectiv :

$$i = k \cdot [H^+]_0 \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F\varepsilon_{ech}}{RT}} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta} \cdot \left(\frac{[H^+]_s}{[H^+]_0}\right)^{\alpha} \quad (16)$$

sau :

$$i = i_0 \cdot \left(\frac{[H^+]_s}{[H^+]_0}\right)^{\alpha} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}} \quad (16')$$

Atunci, pentru controlul combinat prin transfer și transport, la considerarea potențialului ζ, din echivalarea relațiilor (16) și (11), se obține relația :

$$i = i_0 \frac{[H^+]_s}{[H^+]_0} \cdot \left(\frac{[H^+]_s}{[H^+]_0}\right)^{\alpha} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}} \quad (17)$$

Din relația (17) rezultă că la un același $[H^+]_0$ și $[H^+]_s < [H^+]_0$ sau $[H^+]_s \ll [H^+]_0$ curentul, la un același η și implicit curentul limită, aparent, la $\zeta \neq 0$, deci pentru acizi diluați puri, va fi mai mic sau mult mai mic decît în prezența excesului de electrolit străin, fiind dictat de raportul $\left(\frac{[H^+]_s}{[H^+]_0}\right)^{\alpha} < 1$ sau $\ll 1$ pentru $0 < \alpha < 1$.

Pe baza acestor considerații se poate aduce o corecție aproximată și relației (6), la $\zeta \neq 0$, prin introducerea unui factor de multiplicare $([H^+]_s/[H^+]_0)$, ceea ce ar permite extrapolarea considerațiilor primul model și la acizi diluați puri.

Ramura ascendentă a curbei de polarizare de după curentul limită (ramura *c*, fig. 1), ca sens fizic este susceptibilă de discuții. Ea apare la un pH_s mare, ceea ce permite ca în cazul depășirii *p*H-ului „de trecere" de la descărcarea din ionii H^+ la molecule de apă, particularizat în pH_s^*, să creeze condiții energice favorabile descărcării din molecule de apă [4, 5], deoarece e de presupus că acestea nu sînt dictate de *p*H-ul din volumul electrolitului (pH_0) ci de *p*H-ul la P.H.E., adică pH_s. Această ipoteză, posibil de acceptat pentru situația în care pH_s depășește *p*H-ul „de trecere" nu contrazice relațiile analizate anterior. Dacă descărcarea din molecule de apă ar avea loc, viteza procesului s-ar exprima, la $\zeta=0$, prin relația (11), scrisă sub forma :

$$i_{H_2O}=i_{0\,(\text{la }[H^+]_0)}\cdot\frac{[H^+]_s^*}{[H^+]_0}\cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}}=i_{0\,(\text{la }[H^+]_0)}\cdot\frac{[H^+]_s^*}{[H^+]_0}\cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}(\varepsilon-\varepsilon_{ech})}. \quad (18)$$

Introducem o mărime convențională virtuală ε_{ech}^v, potențialul de echilibru virtual convențional, echivalent pentru $[H^+]=[H^+]_s=[H^+]_s^*$, la care se satisface condiția energetică la suprafața electrodului ca să fie posibilă descărcarea din H_2O. Situarea acestui potențial convențional implică considerarea supratensiunii $\varepsilon_{ech}^v-\varepsilon_{ech}$ pînă la pH_s „de trecere". Vom introduce de asemenea corespunzător, și o supratensiune virtuală convențională $\eta^v=\varepsilon-\varepsilon_{ech}^v$, definită față de potențialul virtual convențional de echilibru. În acest caz relația (18) se poate scrie sub forma :

$$i=i_{0\,(\text{la }[H^+]_0)}\cdot\frac{[H^+]_s^*}{[H^+]_0}\cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}(\varepsilon-\varepsilon_{ech}^v+\varepsilon_{ech}^v-\varepsilon_{ech})}=$$

$$=i_{0\,(\text{la }[H^+]_0)}\cdot\frac{[H^+]_s}{[H^+]_0}\cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}(\varepsilon_{ech}^v-\varepsilon_{ech}+\eta_v)}=k\cdot\frac{[H^+]_s^*}{[H^+]_0}\cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}(\varepsilon_{ech}^v+\eta_v)}$$

adică,

$$i=i_0^{H_2O}\cdot\frac{[H^+]_s^*}{[H^+]_0}\cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta_v}=\text{const}\cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F\eta_v}{RT}}$$

$$(\text{la }[H^+]_s^*=[H^+]_{s\ trecere}) \quad (19)$$

(unde k=constanta de viteză a reacției de transfer de sarcină), ceea ce corespunde unei relații identice cu cea pentru descărcarea din molecule de apă [1] la un $[H^+]_0=[H^+]_s$ la *p*H-ul de trecere.

Considerînd că trecerea se instituie la un $[H^+]_s^*/[H^+]_0$ practic constant (în domeniul stabilizării relative a lui $[H^+]_s$ la valori corespunzătoare unui *p*H alcalin), se poate scrie că :

$$i=\text{const}\cdot i_0^{H^+}\cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F\eta}{RT}}=\text{const}\cdot i_0^{H_2O}\cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F\eta_v}{RT}} \quad (20)$$

$$(\text{la }[H^+]_0) \qquad (\text{la }[H^+]_s^*=[H^+]_{s\ de\ trecere})$$

ceea ce implică ca, din punct de vedere matematic, descărcarea din molecule de apă, dacă devine posibilă, să fie guvernată de aceeași relație ca și descărcarea din ionii H^+, situațiile redate de identitatea (20) fiind echivalente, deși sensul fizic este diferit. Condiția descărcării din H_2O nu trebuie privită ca obligatorie, deoarece corelațiile privind contribuția termenilor de transport și transfer pot explica bine, cel puțin formal, alura curbei de polarizare chiar prin descărcarea ionilor H^+, dar, ca sens fizic poate fi acceptată dacă pH_s

devine mai mare sau mult mai mare decît pH-ul de trecere la descărcarea ionilor H^+ din moleculele de apă.

La discutarea ramurei ascendente a curbei de polarizare de după curentul limită, s-a asumat un $[H^+]_s$ constant, respectiv un pH constant. Aceasta este o constanță relativă, comparativ cu situația ce o precede în descrierea curbei, și care de fapt semnifică în concordanță cu legea de variație stabilită a lui $[H^+]_s$ și respectiv pH_s cu i, intrarea în domeniul unei noi variații ce are loc în limite mai înguste. Asumarea a fost utilă pentru a pune în evidență cea de-a doua ramură ascendentă a curbei de polarizare, ca dictată predominant de o relație aparentă de transfer de sarcină.

Dacă însă se ține cont că $[H^+]_s$ și respectiv pH_s pot varia încă, e drept în limite mult mai înguste, decît în domeniul curentului limită aparent, atunci relațiile (11), (17) și (20), corelate cu concluziile modelului derivat din bilanțul la electrod trebuie să implice majorarea contribuției termenului de difuziune a ionilor de OH^-, respectiv a activității $[OH^-]_s$ ceea ce se poate exprima simplu din $[OH^-]_s = K_{H\,O}/[H^+]_s$.

În acest context, de exemplu, relația (11) devine :

$$i = i_0 \cdot \frac{[OH^-]_0}{[OH^-]_s} \cdot e^{-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta}$$

$$(\text{la } K_{H\,O} = [OH^-]_s \cdot [H^+]_s = [OH^-]_0 \cdot [H^+]_0)$$

ceea ce ilustrează un control pur prin transfer de sarcină la un $[OH^-]_s$ practic constant, sau respectiv o variație suplimentară a curentului la variația lui $[OH^-]_s$, de exemplu, printr-o intervenție externă asupra sistemului, cum ar fi modificarea condițiilor hidrodinamice (agitare, vibrare etc.).

În concluzie, în lucrare s-a prezentat o analiză detaliată a curbelor de polarizare ale descărcării hidrogenului pentru situația acizilor tari diluați în prezența și absența electrolitului străin, cu discutarea posibilităților de manifestare a unui curent limită aparent, la un $[H^+]_s \neq 0$ și a unei ramuri ascendente ce succede acest curent prin următoarele :

– modelul simplificat al curbelor virtuale de polarizare la control asimilat ca și control prin transfer de sarcină și $[H^+]_s$ variabil ;

– bilanțul la electrod, cu marcarea contribuțiilor și domeniului de contribuție a difuziunii ionilor de H^+ și OH^- și stabilirea legii de variație $i - pH_s$;

– relația vitezei de electrod la control combinat prin transfer de sarcină și transport de masă, cu marcarea situațiilor limită ;

– discutarea posibilității de descărcare din molecule de apă la un pH_s mai mare decît pH_s-ul de trecere de la descărcarea din ionii H^+ la descărcarea din H_2O.

Modelele elaborate, care converg unul cu altul, explică coerent curba de polarizare în ansamblul ei, semnificația și domeniul de manifestare a curentului limită al descărcării hidrogenului.

BIBLIOGRAFIE

1. K. Vetter, Elektrokhimiceskaia Kinetica—izd. „Khimia" (1967)
2. V. N. Korshunov, Z. A. Yofa, Doklady A.N.S.S.S.R., 141, 143 (1961)
3. K. Sabo, I. A. Bagozkaya, Doklady A.N.S.S.S.R., 156, 420 (1964)
4. L. Y. Kristalik, Zhur, Fiz. Khim. 31 (11), 2403 (1957)
5. L. Y. Kristalik, Elektrokhimiya 3(2), 237 (1967)

6. A. Frumkin, V. Korshunov, I. Bagozkaya, Elektrochimica Acta, 15, 289 (1970)
7. A. Matsuda, B. Notoya, T. Ohmori, K. Kunimatsu, T. Kushimoto, Elektrohimiya—13(11), 1959 (1977)
8. W. Vielstich, D. Jahn, Z. Elektrochemie 64, 43 (1960)
9. V.S. Kublanovskii, A.V. Gorodyskii, V.V. Pototskaya, Zhur. Fiz. Khim. 17(2), 452 (1973)
10. V.S. Kublanovskii, A.V. Gorodyskii, V.V. Pototskaya, Elektrochimiya, 13(3), 368 (1977)
11. Elektrochimiya (culegere). pg. 96—100. Ioghi Nauk, Moskva (1968)
12. C. Radovan, Gh. Facsko, Congresul Național de Cihmie, sept. 1978, București, ISE Meeting, Venice (1980)
13. I. Rădoi, M. Nemeș, C. Radovan, Electrochimie, Ed. Facla (1974)

ABOUT SOME PECULIARITIES OF HYDROGEN CATHODIC DISCHARGE

SUMMARY

The analyses of the polarization curve of hydrogen cathodic discharge from dilute strong acids is interpreted in the paper. Establishing the relation between the rate of process and the *p*H on the cathod surface, $i - pH_s$, $\log i - pH_s$, we analyse and interprete the polarization curve, with caracterization of the range of apparent limit current and of the branches that preceed and succed it.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) **Fascicola 2 — 1981**

CINETICA REACŢIEI DE FORMARE ŞI HIDROLIZA A UNOR ESTERI (MONO- ŞI DI-) AI ACIDULUI MALEIC

III. Formarea monoesterului n-propilic

DE

MARIA PORAICU, P. TRIBUNESCU, P. PAPE ŞI ECATERINA MERCA

Primită la redacţie: *26.03.81*

Lucrarea de faţă se înscrie pe linia preocupărilor noastre cu privire la studiile cinetice de formare a esterilor maleici şi are ca scop prezentarea rezultatelor obţinute la studiul influenţei solventului asupra vitezei de reacţie şi parametrilor cinetici ai reacţiei de obţinere a monopropilmaleatului, plecînd de la anhidridă maleică şi alcool n-propilic. Este cunoscut faptul că anhidrida maleică reacţionează rapid cu un alcool, cu formarea monoesterului, în timp ce diesterificarea necesită temperaturi mai ridicate şi catalizatori[1].

În lucrare se prezintă rezultatele studiului cinetic efectuat în prezenţă de cloroform şi acetonă, ca solvenţi.

Într-o lucrare anterioară s-au prezentat rezultatele obţinute cu privire la monoesterificare, lucrînd în topitură de anhidridă maleică, cînd datele necesare stabilirii parametrilor cinetici s-au obţinut prin intermediul curbelor ATD[2,3]. În condiţiile de lucru arătate, nu a fost posibil însă să se evidenţieze decît ordinul I al reacţiei în raport cu anhidrida maleică, dar cum în reacţia dată este greu de admis un mecanism al cărui etapă determinantă de viteză să fie un proces monomolecular, pentru elucidarea problemei am intreprins studiul de faţă, cînd reactanţii s-au dizolvat în doi solvenţi de polarităţi, respectiv constante dielectrice diferite.

Partea experimentală

Defăşurarea reacţiei dintre anhidrida maleică şi alcool n-propilic s-a urmărit prin determinarea concentraţiei anhidridei maleice din amestecul reactan. În cazul probelor în cloroform conţinutul în anhidridă maleică s-a evaluat pe calea spectroscopiei în IR, prin determinarea extincţiei benzii corespunzătoare vibraţiei de valenţă $\nu_{CO-O-CO}$, de la 1 780 cm^{-1} [4–6]. Spectrele IR s-au înregistrat la un aparat Spekord 75-IR-C. Zeiss, utilizînd o cuvă de NaCl. Datorită grupării carbonilice a acetonei, la probele în acetonă nu s-a putut utiliza tehnica IR, gradul de avansare al reacţiei fiind urmărit prin titrarea aciditătii totale, cu soluţie de NaOH 0,1 N.

a) *Determinări în prezenţa cloroformului.* Experimentările în prezenţă de cloroform s-au efectuat la trei temperaturi: 30, 40, 50 °C la raport molar unitar al reactanţilor, fracţia molară a cloroformului fiind egală cu 0,60.

Prelucrarea datelor experimentale arată că reacţia se desfăşoară după o cinetică de ordinul II aşa cum s-a constatat şi în cazul formării monocil-maleatului [6]. Astfel prin reprezentarea grafică a valorilor $1/a-x=f(t)$ (figura se obţin drepte ($r=0{,}989-0{,}990$) din panta cărora s-au calculat constantele de viteză ($a-x$ reprezintă concentraţia anhidridei la timpul t).

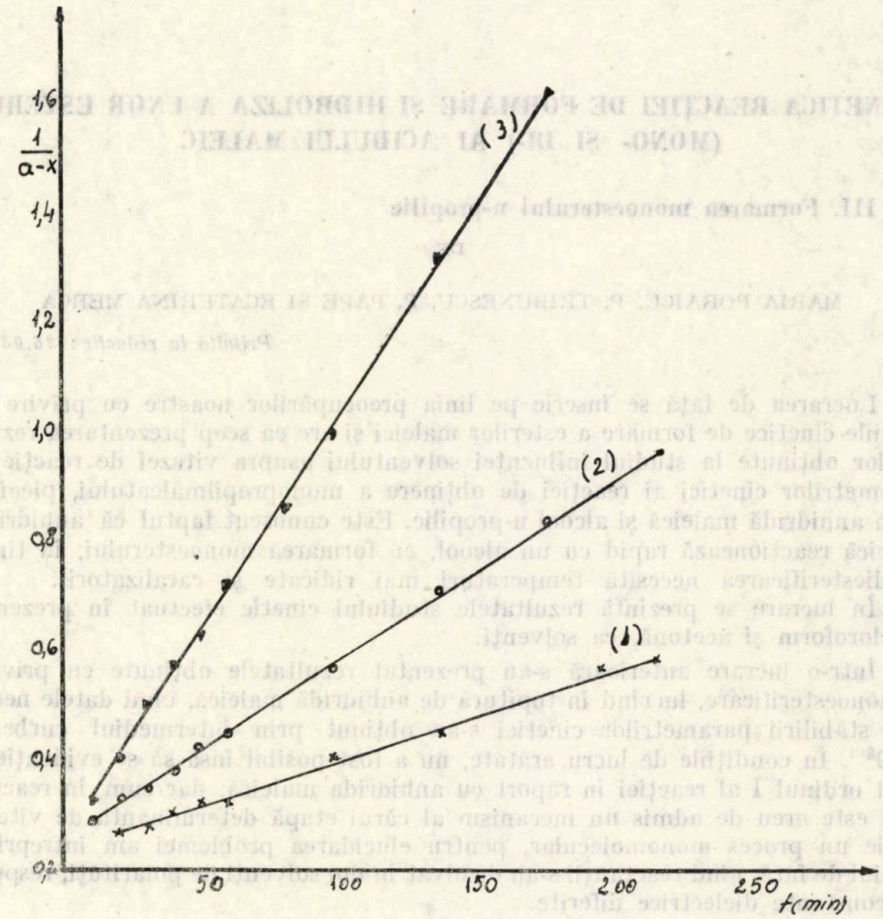


Fig. 1. Reprezentarea grafică a valorilor 1/a-x în funcţie de timp (t) în prezenţă de cloorform ca solvent (fracţie molară 0,60).
1 — 30 °C; 2 — 40 °C; 3 — 50 °C.

În tabela I se prezintă valorile obţinute pentru cele trei constante de viteză precum şi valorile parametrilor cinetici de activare. Energia de activare s-a obţinut, pe baza ecuaţiei lui Arrhenius reprezentînd grafic $\ln k=f(1/T)$.

b) *Determinări în prezenţa acetonei.* Şi în cazul folosirii acetonei ca solvent, s-a lucrat cu reactanţii la raport molar unitar, determinările efectuîndu-se la temperaturile : 25, 35 şi 45 °C. Solubilitatea mai mare a reactanţilor în acetonă, a permis folosirea unor soluţii mai concentrate şi trei fracţii molare ale acetonei, adică : 0,30, 0,40 şi 0,50.

Pe calea titrărilor acidimetrice s-au calculat concentraţiile anhidridei maleice $a-x$ la diferite intervale de timp, iar prin reprezentarea valorilor $1/a-x=f)(t)$ se obţin drepte fapt care confirmă ordinul II al reacţiei ($r=$

Tabela 1

Constantele de viteză și parametrii cinetici ai activării în prezență de cloroform

Temp. °C	$k \cdot 10^3$ l/mol·min.	E kj/mol	ΔH^{0*}_{303} kj/mol	ΔG^{0*}_{303} kj/mol	ln A A [l·mol^{-1}sec^{-1}]	ΔS^{0*}_{303} j/mol·K
30	1,49	60,4				
40	3,22		57,8		13,37	—133,9
50	7,59			98,45		

=0,988–0,995). Dreptele obținute pentru probele corespunzătoare fracției molare de 0,30, sînt redate în figura 2.

Valorile obținute pentru constantele de viteză și pentru parametrii cinetici ai activării sînt prezentate în tabela II.

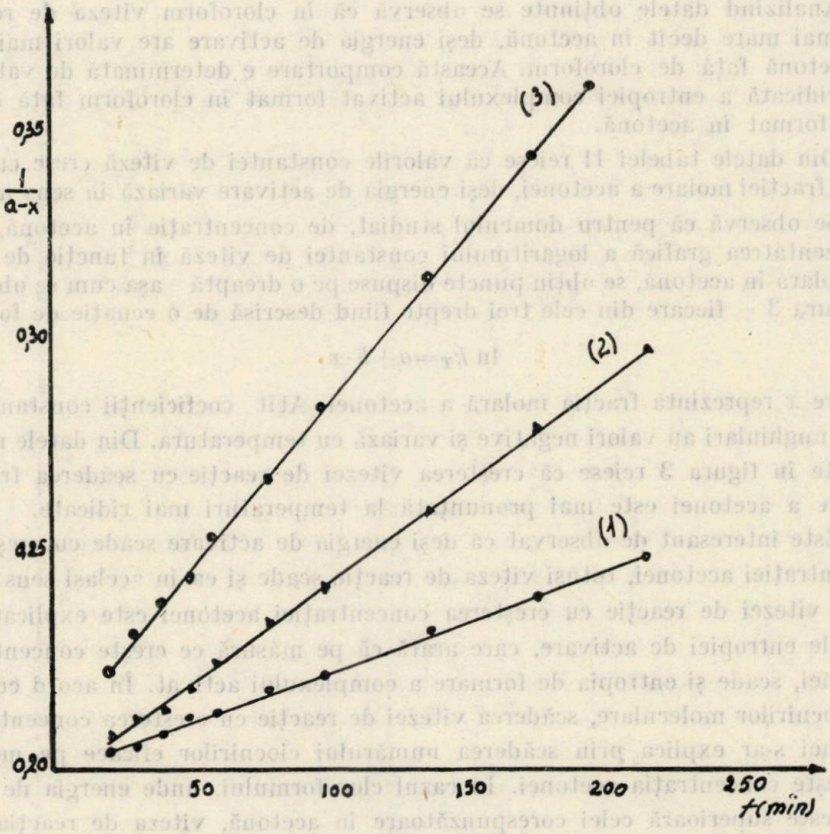


Fig. 2. Reprezentarea grafică a valorilor 1/a-x în funcție de timp (t) în prezența acetonei ca solvent (fracție molară 0,30).
1 — 25 °C; *2* — 35 °C; *3* — 45 °C.

Tabela 2

Constantele de viteză și parametrii cinetici ai activării în prezență de acetonă

Fracția molară a acetonei	Temp °C	$k \cdot 10^4$ l/mol·min.	E kj/mol	ΔH^{0*}_{318} kj/mol	ΔG^{0*}_{318}	ln A A [l/mol·sec]	ΔS^{0*}_{318} j/mol·K
0,5	25 35 45	1,35 2,18 3,48	37,92	35,36	107,2	2,28	—226,1
0,4	25 35 45	1,62 3,10 5,64	49,15	46,59	105,6	7,02	—185,9
0,3	25 35 45	1,98 4,00 8,10	55,55	53,01	104,9	9,78	—163,6

Discuția rezultatelor

Analizînd datele obținute se observă că în cloroform viteza de reacție este mai mare decît în acetonă, deși energia de activare are valori mai mici în acetonă față de cloroform. Această comportare e determinată de valoarea mai ridicată a entropiei complexului activat format în cloroform față de a celui format în acetonă.

Din datele tabelei II reiese că valorile constantei de viteză cresc cu scăderea fracției molare a acetonei, deși energia de activare variază în sens invers.

Se observă că pentru domeniul studiat, de concentrație în acetonă, prin reprezentatrea grafică a logaritmului constantei de viteză în funcție de fracția molară în acetonă, se obțin puncte dispuse pe o dreaptă – așa cum se observă în figura 3 — fiecare din cele trei drepte fiind descrisă de o ecuație de forma :

$$\ln k_T = a + b \cdot x$$

în care x reprezintă fracția molară a acetonei. Atît coeficienții constanți cît și cei unghiulari au valori negative și variază cu temperatura. Din datele reprezentate în figura 3 reiese că creșterea vitezei de reacție cu scăderea fracției molare a acetonei este mai pronunțată la temperaturi mai ridicate.

Este interesant de observat că deși energia de activare scade cu creșterea concentrației acetonei, totuși viteza de reacție scade și ea în același sens. Scăderea vitezei de reacție cu creșterea concentrației acetonei este explicată de valorile entropiei de activare, care arată că pe măsură ce crește concentrația acetonei, scade și entropia de formare a complexului activat. În acord cu teoria ciocnirilor moleculare, scăderea vitezei de reacție cu creșterea concentrației acetonei s-ar explica prin scăderea numărului ciocnirilor eficace pe măsură ce crește concentrația acetonei. În cazul cloroformului, unde energia de activare este superioară celei corespunzătoare în acetonă, viteza de reacția mai mare, este asigurată de factorul preexponențial, respectiv prin valori mai ridicate ale entropiei de activare — conform teoriei vitezei absolute de reacție.

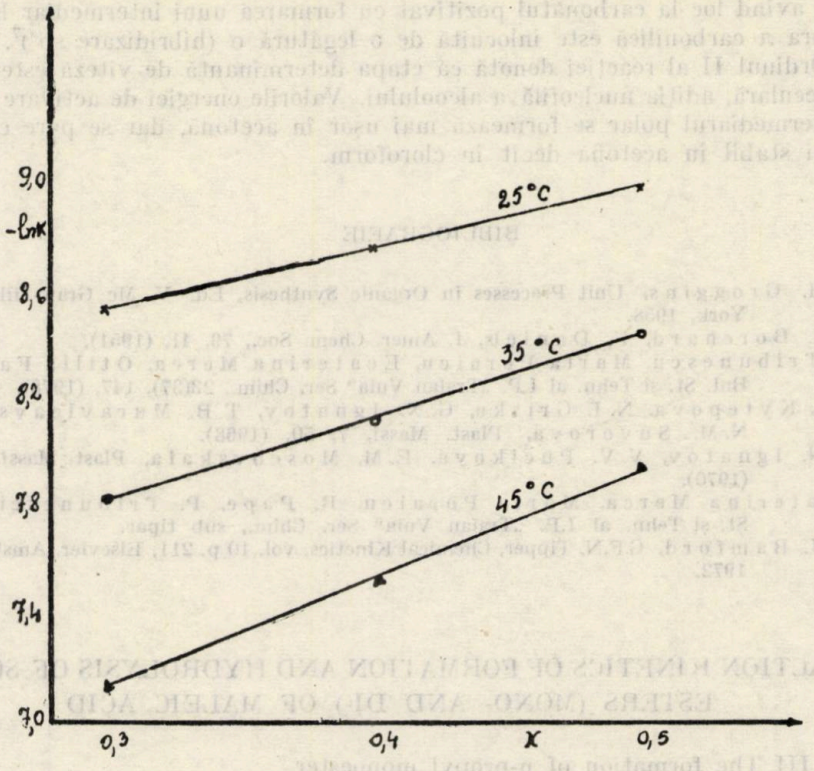
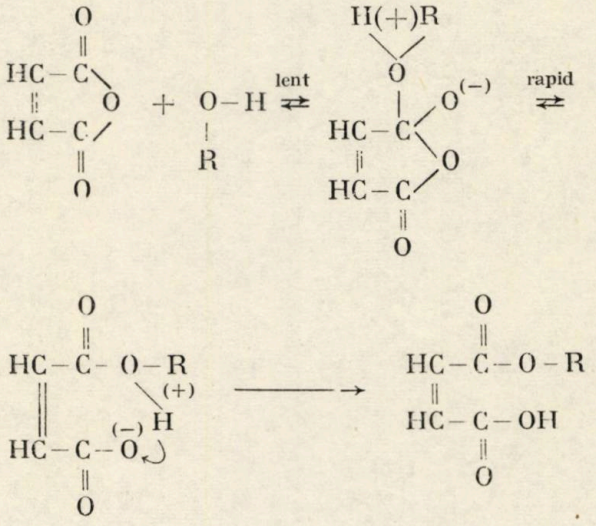


Fig. 3. Reprezentarea grafică a logaritmului constantei de viteză (k) în funcţie de fracţia molară a acetonei (x).

Avînd în vedere că adiţia unui nucleofil la gruparea carbonilică este favorizată de polarizarea grupării carbonilice $\overset{\delta+}{C}=\overset{\delta-}{O}$, reacţia de formare a monoesterului are loc prin intermediul mecanismului de adiţie-eliminare:



adiția având loc la carbonatul pozitivat cu formarea unui intermediar la care legătura π carbonilică este înlocuită de o legătură σ (hibridizare sp^3)[7].

Ordinul II al reacției denotă că etapa determinantă de viteză este etapa bimoleculară, adiția nucleofilă a alcoolului. Valorile energiei de activare arată că intermediarul polar se formează mai ușor în acetonă, dar se pare că este și mai stabil în acetonă decît în cloroform.

BIBLIOGRAFIE

1. P. H. Groggins, Unit Processes in Organic Synthesis, Ed. V. Mc Graw-Hill, New York, 1958.
2. H. I. Borchard, F. Daniels, J. Amer. Chem. Soc., 79, 41, (1951).
3. P. Tribunescu, Maria Poraicu, Ecaterina Merca, Otilia Facsko, Bul. Șt. și Tehn. al I.P. „Traian Vuia" Ser. Chim., 23(37), 147, (1978).
4. A. I. Kytepova, N. I. Grisko, G. N. Ignatov, T. B. Muravleavskaia, N. M. Suvorova, Plast. Massî, 7, 50, (1968).
5. G. N. Ignatov, V. V. Pucikova, E. M. Moscovskaia, Plast. Massî, 1, 17, (1970).
6. Ecaterina Merca, Maria Poraicu, R. Pape, P. Tribunescu, Bul. Șt. și Tehn. al I.P. „Traian Vuia" Ser. Chim., sub tipar.
7. C. H. Bamford, C.F.N. Tipper, Chemical Kinetics, vol. 10 p. 211, Elsevier, Amsterdam, 1972.

REACTION KINETICS OF FORMATION AND HYDROLYSIS OF SOME ESTERS (MONO- AND DI-) OF MALEIC ACID

III The formation of n-propyl monoester

SUMMARY

The present paper deals with the determination of the kinetic parameters in the process of the monoesterification of the maleic anhydride with n-propanol in the presence of chloroform and acetone as solvents. The IR-spectroscopy and the acidimetrie in the case of acetone were used as working technics.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) Fascicola 2 — 1981

HETEROCYCLENSYNTHESEN MIT KOHLENSÄUREDERIVATEN II[1]. SYNTHESE DES N-DICHLOR ACETYL-KOHLENSÄUREPHENYLESTER-IMIDCHLORIDS UND SEINE FOLGEREAKTIONEN MIT BIFUNKTIONELLEN NUCLEOPHILEN ZU HETEROCYCLEN

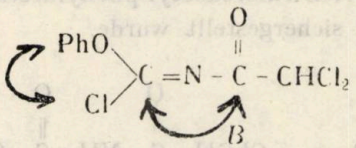
VON

H. H. GLATT, M. NUŢIU, R. BACALOGLU, C. CSUNDERLIK, V. TOADER, E. COSMA UND R. FĂGĂDAR

Eingegangen am 15.04.81

N-Acyl-kohlensäureester-imidchloride sind sehr reaktionsfähige und unerwartet stabile Verbindungen die oftmals sogar destillierbar sind[2]. Ihre Synthese findet durch das Erhitzen der Cyanate mit Carbonsäurechloriden in unverdünntem Zustand oder auch in inerten Lösungsmitteln in Ausbeuten von etwa 80% statt[3,4].

Direkte Heterocyclensynthesen mit N-Acyl-kohlensäureester-imidchloriden sind nach zwei Reaktionstypen möglich[5]:



Nach Typ *A*, findet vorerst Substitution des Cl-Atoms und dann erst Ringschluss zum selben C-Atom unter Phenolabspaltung statt (so reagieren z.B. die Carbonsäurehydrazide[6]). Nach Typ *B*, findet nach der Substitution des Cl-Atoms der Ringschluss zur Carbonylgruppe des N-Acylrestes unter Wasserabspaltung statt (so reagieren Hydrazin, Amidine[5], 2-Aminobenzimidazol[7]).

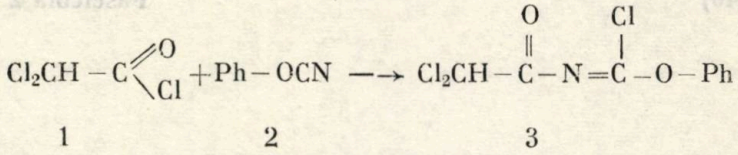
Auf Grund dieser vielseitigen Reaktivität bieten sich die N-Acylkohlensäureester-imidchlorids als Heterocyclenbausteine geradezu an. Da die Reaktionsprodukte oftmale phitopharmazeutisches Verhalten[8–11] haben, erschien es uns interessant die Reaktionen des N-Dichloroacetylkohlensäurephenylesterimidchlorids mit einigen bifunktionellen Nucleophilen zu untersuchen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

1. Synthese des N-Dichloroacetyl-kohlensäurephenylester-imidchlorids

Wird zu einer Phenylcyanatlösung 2 in Toluol, unter Kühlung die äquimolare Menge an Dichloressigsäurechlorid 1 hinzugetropft und nach dem Abklingen der Reaktionswärme das Reaktionsgemisch noch kurze Zeit am Rückfluss

erwärmt, so erhält man mit 69%-iger Ausbeute das N-Dichloroacetyl-kohlensäurephenylester-imidchlorid 3.

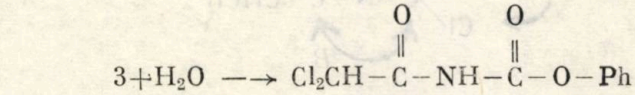


1 2 3

Wird nach den Literaturangaben 3 gearbeitet, so bilden sich durch Trimerisieren des Phenylcyanats grosse Mengen an Triphenylcyanurat. Durch Zutropfen des Säurechlorids unter Wasserkühlung und vorsichtiges Aufarbeiten des Reaktionsgemisches unterbleibt die Cyanurat-bildung gänzlich.

Das IR-Spektrum von 3 kennzeichnet sich durch das Vorhandensein der der Valenzschwingung C=O und C=N entsprechenden Banden bei 1 730 und bzw. 1 670 cm^{-1}. Die CH-Valenzschwingung erscheint bei 3 000 cm^{-1} und die CH-Deformationsschwingung bei 1 280 cm^{-1}. Im Spektrum erscheinen auch die dem monosubstituierten Kern charakteristischen Banden bei 1 585, 1 480 und 780 cm^{-1}.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum erscheint das den fünf aromatischen Protonen entsprechende Signal als Multiplett bei 7,06–7,55 ppm, sowie das dem Proton der Acylgruppe entsprechende Proton als Singlett bei 5,93 ppm. Wird 3 mit Wasser behandelt, so erhält man praktisch quantitativ das in der Literatur noch nicht beschriebene N-Dichloroacetyl-phenylurethan 4, dessen Struktur ebenfalls spektroskopisch sichergestellt wurde.



4

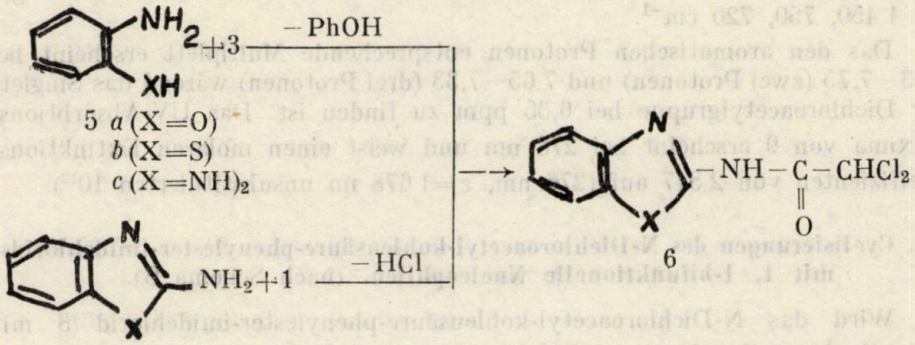
Die Valenzschwingung der zwei C=O– Gruppen erscheint bei 1 700 und bzw bei 1790, die NH-Valenzschwingung bei 3 300 – 3 200, die NH-Deformationsschwingung bei 1 480 cm^{-1}. Dem monosubstituierten aromatischen Kern entsprechen die Banden bei 1 540, 1 480, 750 und 680 cm^{-1}.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 4 erscheinen die Signale der fünf aromatischen Protonen als komplexes Multiplett bei 7–7,5 ppm, das Amidproton bei 8,84 ppm und das Proton der Dichloroacetylgruppe bei 6,46 ppm.

2. Cyclisierung des N-Dichloroacetyl-kohlensäurephenylester-imidchlorids mit 1, 2-bifunktionellen Neucleophilen (nach Schema A)

Durch Umsetzen des Dichloressigsäurechlorid-Phenylcyanat-Adduktes 3 mit 1, 2-bifunktionellen Nucleophilen, findet die Substitution des Chloratoms und dann Cyclisierung am selben C-Atom unter Phenoleliminierung nach

Schema A statt. Es reagieren auf dieser Weise mit nucleophilen Gruppen *o*-substituierte Aniline:



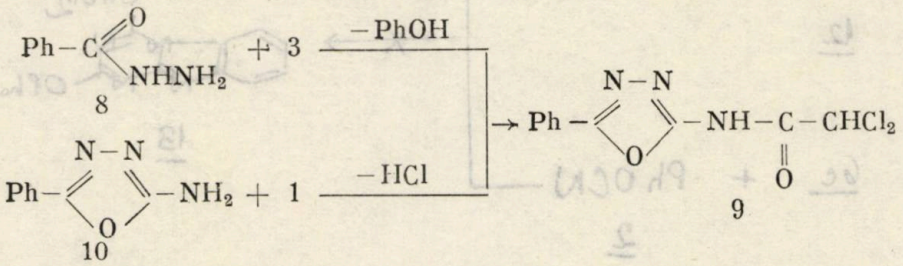
Es bilden sich 2-Dichloroacetylamino-benz-1,3-(ox-, imid- bzw. thia-)-zole 6, deren Struktur wir durch die Acylierung der entsprechenden 2-Amino-benz (ox-, bzw. imid-)-azole mit Dichloressigsäurechlorid sicherstellten. 6a hat herbizide Wirkung[8], 6b eignet sich als lokales Anästesiemittel[9], 6c ist ebenfalls phitotoxisch[10].

Im IR-Spektrum der Produkte 6 erscheint $\nu_{C=O}$ um 1 650 (a 1 650, b 1 680, c 1 620), ν_{NH} um 3 250 (a 3 210, b 3 200, c 3 280), δ_{NH} um 1 460 (a 1 480, b, 1 440, c 1 460), die Skelettschwingungen des Hetrocyclus um 1 570 cm^{-1}.

Im ^{1}-H-NMR-Spektrum erscheinen die aromatischen Protonen als ABCD-Multiplett bei 7,65−7,19 ppm (4 Protonen) im Falle von 6a, als je zwei Protonen entsprechende Multiplette bei 7,93−7,63 bzw. bei 7,63−7,19 ppm (6b) und als für die am exocyclischen N-Atom acylierten 2-Aminobenzimidazole charakteristische A_2B_2 Multiplett (4 Protonen)[1,7] bei 7,6−7,03 ppm für 6c.

Die in methanolischer Lösung aufgenommenen UV-Spektren dieser Verbindungen weisen ein Absorbtionsmaxima auf, dessen Lage und Intensität von der Natur des Heterocyclus abhängt (6a 288 (5159), 6b 283 (1817), 6c 302 (2 206)).

Wird Benzoesäurehydrazid 8 mit N-Dichloroacetyl-kohlensäurephenyl-ester imidchlorid versetzt, so findet Ringschluss unter Phenolabspaltung und gleichzeitiger Acylierung zum 2-Dichloracetylamino-5-phenyl-1, 3, 4-oxadiazol 9 statt, das wie auch durch direktes Acylieren des 2-Amino-5-phenyl-1, 3, 4-oxadiazol 10 mit Dichloressigsäurechlorid gewinnen konnten. 9 weist eine ausgeprägte antimykotische Wirkung[11] auf.



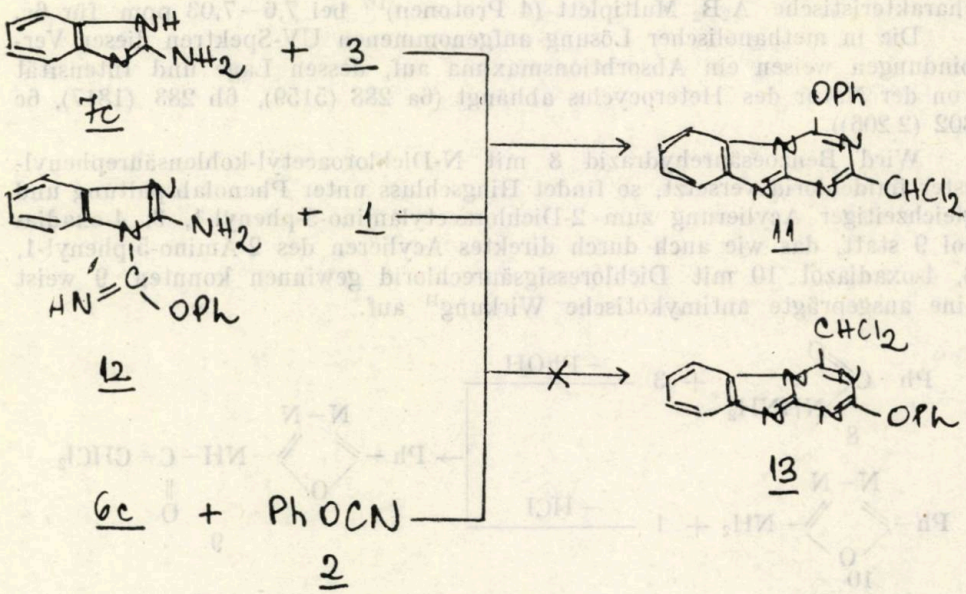
Die IR-, UV- und ^{1}H-NMR-Spektren der auf beiden Wegen erhaltenen Produkte sind identisch.

Das IR-Spektrum von 9 zeigt die $\nu_{C=O}$-Bande bei 1 640, die ν_{NH} und δ_{NH}-Banden bei 3 180 und bzw. 1 450, die Banden des Oxadioazolringes bei 1 580, 1 220, 1 000, die Banden des monosubstituierten aromatischen Ringes bei 1 450, 750, 720 cm^{-1}.

Das den aromatischen Protonen entsprechende Multiplett erscheint bei 8,13–7,75 (zwei Protonen) und 7,65–7,33 (drei Protonen) wärend das Singlett der Dichloroacetylgruppe bei 6,35 ppm zu finden ist. Das UV-Absorbtionsmaxima von 9 erscheint bei 278 nm und weist einen molaren Extinktionskoeffizienten von 2 347 auf (276 nm, ε=1 678 im unsubstituierten 10[12]).

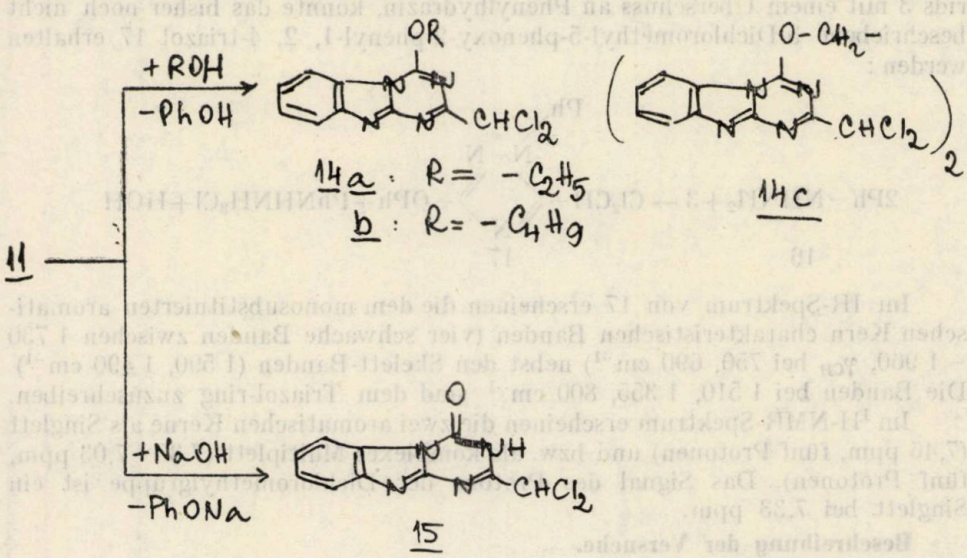
3. Cyclisierungen des N-Dichloroacetyl-kohlensäure-phenylester-imidchlorids mit 1, 1-bifunktionelle Nucleophilen. (nach Schema B)

Wird das N-Dichloroacetyl-kohlensäure-phenylester-imidchlorid 3 mit 1, 1-bifunktionellen Nucleophilen umgesetzt so findet vorerst die Substitution des Chlor-Atoms und dann Ringschluss zum Carbonyl-C-Atom der Acetylgruppe unter Wasserabspaltung nach Schema B statt. Auf dieser Weise bildet sich aus 3 und 2-Aminibenzimidazol 7c das in der Literatur nicht beschriebene 2-Dichloromethyl-4-phenoxy-4aH-1,3,4a-triazacarbazol 11 und nicht das isomere 4-Dichloromethyl -2-phenoxy-4aH-1, 3, 4a-triazacarbazl 13. Die Regiospezifität dieser Cyclisierung wurde für einen ähnlichen Fall anhand der Identität des Produktes mit dem durch Cyclisierung des 2-Aminobenzimidazol-1-imidsäurephenylesters 12 mit Carbonsäureanhydriden erhaltenen[7] bewiesen. Auch konnten wir 11 anhand der Cyclisierung des 2-Dichloracetylaminobenzimidazols 6c mit Phenylcyanat gewinnen. Diese experiementellen Befunde schliessen die Bildung des isomeren 13 aus.



Durch Rückflusskochen des 2-Dichloromethyl-4-phenoxy-4aH-1, 3, 4a triazacarbazols 11 mit Alkoholen konnte eine bisher noch nicht beschriebene

nucleophile Substitution der Phenoxygruppe am Ring des Heterocyclus festgestellt werden, wobei die entsprechenden 2-Dichloromethyl – 4 – alkoxy4aH-1, 3, 4a-triazacarbazole 14 mit fast quantitativen Ausbeuten erhalten wurden.



Die Triazinverbindung 11 spaltet unter der Einwirkung von NaOH Phenol ab, wobei sich fast quantitativ das entsprechende 2-Dichloromethyl-4-oxo-3H, 4aH-1, 3, 4a-triazacarbazol 15, eine in der Literatur nicht beschriebene Verbindung, bildet.

Die IR-Spektren dieser Verbindungen (11, 14, 15) weisen die dem Triazacarbazolring charaktistischen Banden bei 1 620, 1 590, 1 450, 1 230, 760 cm^{-1} auf. Für 14a und 14 b erscheinen auch die ν_{CH_3}, ν_{CH_2} und bzw. δ_{CH_3} und δ_{CH_2} um 2 900 cm^{-1} und bzw. bei 1 475 und 1 380 cm^{-1}. Die Valenzschwingungen $\nu_{C=O}$, ν_{NH} aus 15 erscheint bei 1 650 und 3 500 cm^{-1}, so wie es für cyclische Amide zu erwarten ist.

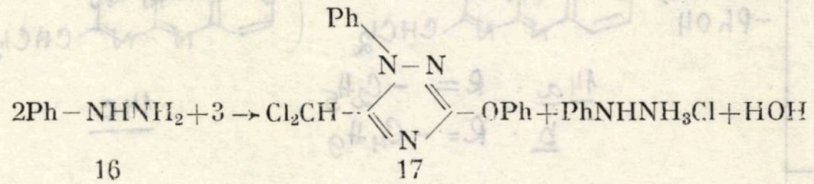
In den ^{1}H-NMR-Spektren der Triazacarbazole erscheinen die Signale der aromatischen Protonen unterschiedlich. So sind sie im Falle von 11 Multiplette bei 8,36 – 8,10 (ein Proton), 8,0 – 7,78 (ein Proton) und 7,78 – 7,25 ppm (sieben Protonen). Im Falle von 14a und 14b geben die vier aromatischen Protonen zwei Multiplette um 8 – 7,75 (zwei Protonen) und 7,75 – 7,25 ppm (zwei Protonen). Die aromatischen Protone von 14c erscheinen als komplexes Multiplett um 7,38 – 7,56 ppm (acht Protonen). Schliesslich in 15 erscheint das in der Nähe der Carbonylgruppe gelegene aromatische Proton wie erwartet hochfeldverschoben als Multiplett bei 8,53 – 8,28 (ein Proton), die restlichen drei Protonen geben Signale als Multiplette bei 7,79 – 7,56 (ein Proton) und 7,56 – 7,00 ppm (zwei Protonen).

Das Proton der Dichloromethylgruppe ergibt in den vier Fällen ein Singlett das um 6,67 ppm liegt. Die Äthyl-, Butyl- und bzw. Äthylenreste aus 14 ergeben die diesen Gruppen üblichen Signale (14a : CH_3 : Triplett, 1,71 ppm, J = =7 Hz ; CH_2 : Quartett, 5,01 ppm, J =7 Hz ; 14b : CH_3 : Triplett, 1,08 ppm, J =7 Hz, die CH_2 – Gruppen als Multiplette 1,88 – 1,35 ppm, J =7 Hz, 2,28 – – 1,88 ppm, J =6,5 Hz und das an das O-Atom gebundene CH_2-Triplett, 4,98 ppm, J =6 Hz ; 14c : CH_2 : Singlett, 3,58 ppm).

Das UV-Absorbtionsmaxima der Triazacarbazolderivate 11 und 14 lieg um 247 nm und charakterisiert sich durch molare Extinktionskoeffizienten

der selben Grössenordnung (um 2 650). Das Tautomerie-verschobene Absorptionsmaxima von 15 liegt um 222 nm.

Durch Versetzen des N-Dichloroacetyl-kohlensäure-phenylester-imid-chlorids 3 mit einem Überschuss an Phenylhydrazin, konnte das bisher noch nicht beschriebene 3-Dichloromethyl-5-phenoxy-2-phenyl-1, 2, 4-triazol 17 erhalten werden :



16 17

Im IR-Spektrum von 17 erscheinen die dem monosubstituierten aromatischen Kern charakteristischen Banden (vier schwache Banden zwischen 1 730 – 1 960, γ_{CH} bei 750, 690 cm^{-1}) nebst den Skelett-Banden (1 590, 1 490 cm^{-1}). Die Banden bei 1 510, 1 355, 800 cm^{-1} sind dem Triazol-ring zuzuschreiben.

Im ^1H-NMR-Spektrum erscheinen die zwei aromatischen Kerne als Singlett (7,46 ppm, fünf Protonen) und bzw. als komplexes Multiplett (7.33 – 7,03 ppm, fünf Protonen). Das Signal des Protons der Dichloromethylgruppe ist ein Singlett bei 7,33 ppm.

Beschreibung der Versuche.

Dichloressigsäurechlorid 1 wurde nach herkömmlichen Methoden hergestellt und durch Destillation gereinigt.

Phenylcyanat 2 wurde anhand der Bromcyanmethode aus Phenol[13] oder nach der neueren Eintopfsynthese[14] gewonnen, durch Destillation gereinigt und IR-spektroskopisch sowie gaschromatographisch auf Reinheit geprüft.

N-Dichloroacetyl-kohlensaure-phenylester-imidchlorid 3. 22,2 g (0,186 Mol) Phenylcyanat werden eine Stunde lang unter Rühren und Wasserkühlung zu einer aus 27,4 g (0,186 Mol) Dichloressigsäurechlorid und 80 ml Toluol gebildeten Lösung zugetropft. Dannach wird kurz auf Rückfluss erwärmt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. In diesen Bedingungen bildet sich kein Triphenylcyanurat. Das gelbe Rohprodukt wird i. Vak. destilliert, wobei 34 g (Ausbeute 69%) hellgelbes, zähflüssiges 3 erhalten werden (Sp. 144 – 8 °C/2 mmHg).

Dichloroacetylphenylurethan 4. Durch Vermengen äquimolekularer Mengen an Wasser und N-Dichloroacetyl-kohlensäure-phenylester-imidchlorids 3 und zeitweiliges Schütteln fällt innerhalb von 24 Stunden mit 99%-iger Ausbeute weisses 4 aus (F: 110 – 2 °C, löslich in Äther, Alkohol, Aceton).

Cyclisierung von 3 mit 1, 2-bifunktionellen Nucleophilen *(allgemeines Verfahren) :*

Zu einer Suspension von 0,01 Mol bifunktionellem Nucleophil und 0,01 Mol Triäthylamin in 20 ml wasserfreiem Dioxan werden unter Schütteln und Kühlen (Reaktionsgemischtemperatur um 10°) 15 bis 30 Minuten lang eine aus 0,01 Mol 3 und 5 ml Dioxan gebildete Lösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht aufbewahrt. Nach dem Aufarbeiten des Gemisches durch Entfernen des Lösungsmittels, Auswaschen des Triäthylaminchlorhydrates und Phenols, werden die verbliebenen Kristalle umkristallisiert. Die Ausbeute an reinen Produkten liegt um 50 – 70%. Auf dieser Weise wurden folgende Verbindungen erhalten :

– 2-*Dichloroacetylamino-benz-1, 3-oxazol 6a* mit 58%-iger Ausbeute aus *o*-Aminophenol 5a. $C_9H_6N_2O_2Cl_2$ (M=245,07 ; %C gef. 44,10 (teor. 44,11) ;

%H 2,51 (2,47) ; %N 11,48 (11,43)). Weisse Kristalle (lösl. Alkohol, Chloroform, Diclormethan) F=161–2 °C.

– *2-Dichloroacetylamino-benz-1, 3-thiazol 6b* mit 72%-iger Ausbeute aus *o*-Aminobenzethiol 5b. C H N_2OSCl_2 (M=261,07 ; %C 41,43 (41,41) ; %H 2,19 (2,32) ; %N 11,12 (10,73)). gelbe Kristalle (lösl. Alkohol, Aceton, Äther) F=188–9 °C.

– *2-Dichloroacetylamino-benzimidazol 6c* mit 50%-iger Ausbeute aus *o*-Phenylendiamin 5c. C H N_3OCl_2 (M=244,08 ; %C 43,49 (44,29) ; %N 2,79 (2,89) ; %N 17,22 (17,22)). gelbliche Kristalle (lösl. Alkohol, Wasser, Aceton, Dichloromethan) F=241 °C (zers.).

– *2-Dichloroacetylamino-5-phenyl-1, 3, 4-oxadiazol 9* mit 74%-iger Ausbeute aus Benzoesäurehydrazid 8. $C_{10}H\ N_3O_2Cl_2$ (M=279,09 ; %C 43,77 (44,14) ; %H 2,48 (2,59) ; %N 15,80 (15,44)). weisse Kristalle (lösl. Wasser, Aceton, Dichloromethan) F=201–2 °C.

Acylierung der 2-Amino-azole mit Dichloressigsäurechlorid (*allgemeines Verfahren*) :

In eine aus 0,01 Mol 2-Amino-azol und 10 ml Äthyläther gebildete Suspension werden unter Schütteln und Kühlen 15–20 Minute tropfenweise eine aus 0,01 Mol Dichloracetylchlorid und 5 ml Äther gebildete Lösung, zugeführt. Das Reaktionsgemisch wird einige Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen, dann wird der Niederschlag abgezogen und umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 44–55% an reinem Produkt. Folgende Verbindungen wurden auf diser Weise erhalten :

– *2-Dichloroacetylamino-benz-1, 3-oxazol 6a* aus 2-Aminobenz-1, 3-oxazol 5a mit 52%-iger Ausbeute (%C 44,09 (44,11) ; %H 2,55 (2,47) ; %N 11,52 (11,43)). F=161–2 °C.

– 2-*Dichloroacetylaminobenzimidazol 6a* aus 2-Aminobenzimidazol 5c mit 45%-iger Ausbeute ; F=240–1°C (Zers.).

– 2-*Dichloroacetylamino-5-phenyl-1, 3, 4-oxadiazol 9*, mit 43%-iger Ausbeute aus 2-Amino-5-phenyl-1, 3, 4-oxadiazol 10 ; F=201–202,5 °C.

Cyclisieren von 3 mit 1, 1-difunktionellen Nucleophilen :

– *2-Dichloromethyl-4-phenoxy-4aH-1, 3, 4a-triazacarbazol 11.*

a) aus 2-Aminobezimidazol und 3 ;

Zu einem aus 10 mMol 2-Aminobenzimidazol 7c und 10 Mmol Triäthylamin und 20 ml Dioxan gebildeten Gemisch werden unter Rühren und Kühlen 10 mMol 3 in einem ml Dioxan hinzugetropft, und nachher noch eine Stunde bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt. Das feste Produkt wird mit 3 mal 20 ml Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann nochmals mit 2 mal 20 ml Äther gewaschen. Das Rohprodukt wird aus etwas Aceton umkristallisiert Man erhält 2,59 g (Ausbeute 71,1%) an gelblichen Kristallen (lösl. Aceton, schwer in Wasser, Alkohol, Äther). $C_{16}H_{10}N_4OCl_2$ (M=345,19 ; %C 54,71 (55,67) %H 2,95 (2,92) %N 16,50 (16,23)). F=194–5 °C.

b) aus 2-Dichloroacetylamino-1, 3-benzimidazol 5c und Phenylcyanat ;

1,22 mMol 5c werden in 7,5 ml Dioxan gelöst. Darüber werden bei Zimmertemperatur unter Rühren eine Lösung von 1,39 mMol Phenylcyanat in 2,5 ml Dioxan getropft. Das Gemisch wird über Nacht stehen gelassen. Dann wird das Lösungsmittel verdampft. Man erhält 0,37 g Rohprodukt. (Ausbeute 89%). Nach dem oben beschriebenen Verfahren wird reines 11 als grünlichegelbliche Kristalle erhalten. F=192–4 °C.

2-*Dichloromethyl-4-alkoxy-4aH-1, 3, 4a-triazacarbazol 14 durch Alkoholyse von 11* (*allgemeines Verfahren*) :

2g (5,8 mMol) der Triazacarbazol-verbindung 11 werden in 20 ml Alkohol eine Stunde lang am Rückfluss erwärmt. Dannach wird das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingeengt. Durch Absaugen des restlichen Alkohols wird das Produkt 14 mit über 95%-iger Ausbeute erhalten. Auf dieser Weise wurden folgende 14 dargestellt:

– *2-Dichloromethyl-4-athoxy-4aH-1, 3, 4a-triazacarbazol 14a* mit 94%-iger Ausbeute. $C_{12}H_{10}N_4OCl_2$ (M=285,10; %C 48,45 (48,48), %H 3,18 (3,36), %N 19,02 (18,85)). gelbliche Kristalle (lösl. Aceton, schwer in Äther, Äthylacetat). F=172–4 °C (Zers.).

– *2-Dichloromethyl-4-butoxy-4aH-1, 3, 4a-triazacarbazol 14b* mit 97%-iger Ausbeute. $C_{14}H_{14}N_4OCl_2$ (M=325,20; %C 51,55 (51,71) %H 4,19 (4,34) %N 18,17 (17,23)). gelbliche Kristalle (lösl. Aceton, schwer in Alkohol, Wasser). F=141–2 °C.

– *Bis (2-Dichloromethyl-4-methylenoxy-4aH-1, 3, 4a-triazacarbazol) 14c* mit 94%-iger Ausbeute. $C_{22}H_{14}N\ O_2Cl_4$ (M=564,22; %C 46,55 (46,83) % H 2,80 (2,50) %N 19,20 (19,86)). gelblich-grüne Kristalle, F=162–4 °C.

– *2-Dichloromethyl-4-oxo-3H, 4aH-1, 3, 4aH-triazacarbazol 15*:

2 g (5,8 mMol) der Verbindung 11 werden mit einer stoechiometrischen Menge an NaOH ln-Lösung versetzt und in 20 ml Dioxan eine Stunde lang am Rückfluss gekocht. Die Lösung wird eingeengt, das restliche Lösungsmittel abgezogen. Die erhaltenen Kristalle werden mit 2 mal 10 ml Äther gewaschen. Man erhält 1,65 g (Ausbeute 99%) 15, $C_{10}H\ N_4OCl_2$ (M=269,10) als gelbliche Nadeln (lösl. in Wasser, Aceton, Alkohol, unlösl. in Äther).

– *3-Dichloromethyl-5-phenoxy-2-phenyl-1, 2, 4-triazol 17*:

Zu einem aus 2,7 g (25 mMol) Phenylhydrazin 16 und 15 ml Dioxan gebildeten Gemisch wird 25 Minuten lang unter Rühren und Kühlen eine Lösung von 2,66 g (10 mMol) 3 in 3 ml Dioxan hinzugetropft. Dannach wird drei Stunden bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach dem Einengen des Lösungsmittels wurde das erhaltene Rohprodukt mit 3 mal 15 ml Äther gewaschen. Diese Kristalle erweisen sich als Phenylhydrazinchlorhydrat. Die vereinigten Ätherextrakte wurden verdampft, das verbliebene dunkelrote Öl zwei Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Das erhaltene rote Festprodukt wurde mit 40 ml 10%-iger NaOH-Lösung inninig verrieben und abgezogen. Die Kristalle wurden mit wenig Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Es werden 1,04 g (32,5%-ige Ausbeute) von 17 erhalten. $C_1\ H_{11}N_3OCl_2$ (M=320,18; %C 55,42 (56,27) %H 3,50 (3,46) %N 13,63 (13,12)), hellrosa Kristalle, F=91,5–93 °C.

Die IR-Spektren der KBr-Presslinge wurden an einem IR-75 Carl Zeiss Jena aufgezeichnet. Mit einem Tesla BS 487 C (80 MHz)-Gerät (CSSR) wurden die ^{1}H-NMR-Spektren der in DMSO-d_6 gelösten Verbindungen aufgenommen (Standard TMS). Die UV-spektroskopischen Untersuchungen der methanolischen Lösungen wurden mit einem Unicam SP-8 000-Gerat vorgenommen. Die Schmelzpunkte (unkorr.) wurden mit einer Boethius-Einrichtung bestimmt. Die Elementaranalysen wurden auf einem Perkin Elmer Gerät (Elemental Analyzer, Model 240 B) ausgeführt.

LITERATURÜBERSICHT

1. I.-te Mitt-: I. Bacaloglu, T.T. Ky, C. Boeriu, H.-H. Glatt, H. Granbaum, R. Bacaloglu, D. Martin und C. Csunderlik, *Bul. şt. tehnic al I.P. Iaşi* **1980**, unter Druck.
2. D. Martin und R. Bacaloglu, „Organische Synthesen mit Cyansäureestern Akademie Verlag Berlin 1980, S. 132.

3. E. Grigat, *Angew. Chem.*, **81**, 623 (1969).
4. E. Grigat und R. Pütter, D.O.S. 1, 956. 510 (1969).
5. E. Grigat, *Angew. Chem.*, **84**, 1008 (1972).
6. E. Grigat und R. Pütter, D.O.S. 1.768.078 (1968).
7. D. Martin, und H. Graubaum, *J. prakt. Chem.*, **321**, 279 (1979).
8. W. Schäfer, L. Wegler, L. Eue und H. Hack, Fr. - Patent 1.372.103 (1964).
9. P. N. Bhargava und P. Ram, *Bull. Chem. Soc. Yapan* **38**, 339 (1965).
10. M. N. Lebedeva, M. I. Kolosova, V.F. Gladkiku und N. D. Lychko, *Med. Parazitol. Parazit. Bolezni* **44**, 316 (1975).
11. E. Ghiran, I. Schwartz und I. Simiti, *Farmacia* **22**, 141 (1974).
12. H. H. Glatt, R. Bacaloglu, S. A. Saleh, F. Szreibert, D. Szeibert, V. Szénási, D. Muntean und M. Brekner, in Vorbereitung.
13. E. Grigat und R. Pütter *Chem. Ber.*, **97**, 3012 (1964).
14. D. Martin und M. Bauer, *Org. Synth.* **1980** unter Druck.

SINTEZA DE COMPUŞI HETEROCICLICI CU DERIVAŢI DE ACID CARBONIC. II. SINTEZA CLORURII ACIDULUI N-DICLOROACETIL-FENOXI-IMINOCARBONIC ŞI REACŢIILE ACESTUIA CU NUCLEOFILI BIFUNCŢIONALI LA COMPUŞI HETEROCICLICI

REZUMAT

Se descriu sintezele clorurii acidului N-dicloroacetil-fenoxiiminocarbonic din clorura acidului dicloracetic şi cianat de fenil. Prin reacţiile acestui compus cu derivaţi 1, 2- şi respectiv 1, 1-bifuncţionali se obţin 2-dicloracetilamino-(benzoxa-, benztia-, benzimida-, oxadia-) zoli, 2-diclorometil-4-ariloxi (alcoxi)-4aH-1, 3, 4a-triazacarbazoli, 3-diclorometil-5-fenoxi-2-fenil-1, 2, 4-triazoli.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) **Fascicola 2 — 1981**

HETEROCYCLENSYNTHESEN MIT KOHLENSAUREDERIVATEN. III[1]. SYNTHESE VON 5-SUBSTITUIERTEN 2-AMINO-1, 3, 4-OXIADIAZOLEN.

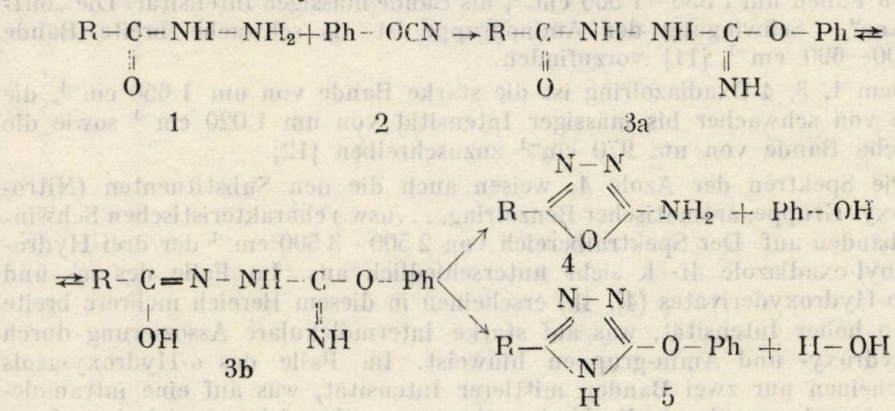
VON

H. H. GLATT, R. BACALOGLU, C. CSUNDERLIK, SADIQ A SALEH, F. SZEIBERT UND V. SZÉNÁŞI

Eingegangen am: 15.04.81

5-Substituierte 2-Amino-1, 3, 4-oxadiazole können nach mehreren Synthesevarianten hergestellt werden; aus Aldehydsemicarbazonen durch Oxydieren mit Halogenen [2, 3] oder Bleitetraacetat [4]; aus Thiosemicarbaziden durch Behandeln mit Pb_3O_4 [5]; aus Acylhydrazinen durch Cyclisieren mit Halogencyan [6, 7] oder mit Phenylcyanat [8, 9]. Manche 5-substituierte 2-Amino-1, 3, 4-oxadiazole haben tuberkulostatische Wirkung [6], andere sind Beruhigungsmittel [10]. Aus diesem Grund, sowie wegen unseres Interesses betreffend der Reaktivität der Arylcyanate gegenüber nucleophilen Verbindungen, haben wir die Synthese von 5-substituierten 2-Amino-1, 3, 4-oxadiazolen aus aliphatischen und aromatischen Carbonsäurehydraziden mit Phenylcyanat eingehender studiert.

Die Umsetzung der Acylhydrazine 1 mit Phenylcyanat 2. kann prinzipiell zu zwei Reaktionsprodukten 4 und 5 führen:



4a CH_3- 4f $3-O_2N-C_6H_4-$ 4k $4-HO-C_6H_4-$

b $(C_6H_5)_2C(OH)-$ g $4-O_2N-C_6H_4-$ l $4-H_2N-C_6H_4-$

c C_6H_5- h $3,5\,(O_2N)_2C_6H_3-$ m $2-Cl-C_6H_4-$

d $2-CH_3-C_6H_4-$ i $2-HO-C_6H_4-$ n $4-Cl-C_6H_4-$

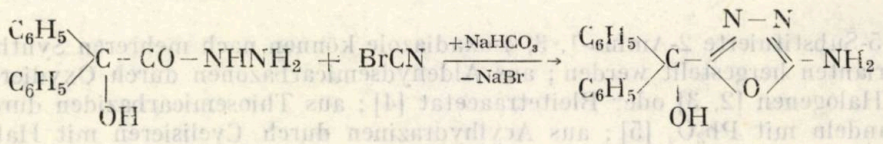
e $4-CH_2O-C_6H_4-$ j $3-HO-C_6H_4-$

In neutraler dioxanischer Lösung konnten wir jedoch nur 2-Amino-1, 3, 4-oxadiazole 4 isolieren, ohne dass es uns gelungen wäre, die Zwischenstufe 3 abzufangen. In saurem Medium lässt sich die Cyclisierung zum Triazol 5 unter Wasserabspaltung nicht ausführen. Als Hauptprodukt wird nur der durch saure Hydrolyse des Phenylcyanats gebildete Carbamidsäure-phenylester isoliert:

$$\underset{2}{Ph\text{-}OCN} + H\text{-}OH \xrightarrow{(HCl)} \underset{6}{Ph\text{-}O\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}NH_2}$$

Vierzehn 5-substituierte 2-Amino-1, 3, 4-oxadiazole 4 wurden hergestellt 4a–4n. Die Azole 4b, 4d, 4h, 4l haben wir in der Literatur nicht vorgefunden.

4b wurde auch durch Cyclisieren des Benzylsäurehydrazids mit Bromcyan gewonnen:



2b 4b

Alle dargestellten Azole 4 wurden IR-, UV- und ^{1}H-NMR-spektroskopisch charakterisiert.

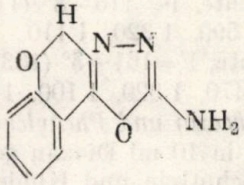
Die IR-Spektren der 5-substituierten 2-Amino-1, 3, 4-oxadiazole weisen die antisymmetrische und symmetrische Valenzschwingungen der Aminogruppe bei 3 400–3 080 cm^{-1} als getrennte Banden auf, mit Ausnahme der Hydroxyderivate 4i–4k, dderen Spektren eine einzige Breite Bande um 3 120 cm^{-1} aufzeigen. Die Deformationsschwingung der Aminogruppe erscheint in allen Fällen um 1 550–1 560 cm^{-1}, als Bande mässiger Intensität. Die „out-of plane" – Schwingung der Aminogruppe ist als schwache breite Bande bei 500–690 cm^{-1} [11] vorzufinden.

Dem 1, 3, 4-Oxadiazolring ist die starke Bande von um 1 650 cm^{-1}, die Bande von schwacher bis mässiger Intensität von um 1 020 cm^{-1} sowie die schwache Bande von um 970 cm^{-1} zuzuschreiben [12].

Die Spektren der Azole 4, weisen auch die den Substituenten (Nitro-Hydroxy- Gruppe, aromatischer Benzolring, ...usw.) charakteristischen Schwingungsbanden auf. Der Spektralbereich von 2 500–3 500 cm^{-1} der drei Hydroxyphenyl-oxadiazole 4i–k sieht unterschiedlich aus. Im Falle des m- und bzw. p-Hydroxyderivates (4j, 4k) erscheinen in diesem Bereich mehrere breite Banden hoher Intensität, was auf starke intermolekulare Assozierung durch die Hydroxy- und Amin-gruppen hinweist. Im Falle des o-Hydroxy-azols 4i erscheinen nur zwei Banden mittlerer Intensität, was auf eine intramolekulare Assozierung durch die Hydroxylgruppe und auf intermolekulare Assozierung durch die Amino-gruppe hindeutet.

Die Oxadiazole 4a und 4b absorbieren im UV nicht signifikant über 230 nm, während die Azole 4c–4n im 275–320 nm-Bereich eine Bande mit molaren Extinktionskoeffizienten von 11 000–21 000 aufweisen, welche als B-Bande des Benzolrings angenommen werden kann. So wie es zum Erwarten ist, spielt der aromatische Benzolring die Rolle des Elektronenspenders im Vergleich zum Oxadiazolring. Paraständige elektronenabstossende Substituenten ver-

schieben die UV-Absorbtionsmaxima erwartungsgemäss bathochrom. Es ist nicht ausgeschlossen, dass stark elektronenanziehende Substituenten, wie zum Beispiel die Nitro-gruppe die Rolle der aromatischen Benzol- bzw. Oxadiazolringsysteme vertauschen, und so für die in diesem Fall erscheinende bathochrome Verschiebung verantwortlich sind. Die orthoständigen Methyl- und bzw. Chlorgruppen am Benzolkern üben einen sekundären sterischen Effekt aus, der sich durch eine leichte hypsochrome Verschiebung fühlbar macht. Die intramolekulare Assozierung durch Wasserstoffbindungen des Azol-Stickstoffatoms im o-Hydroxyderivat 4i vertieft den elektronenspendenden Effekt des Benzolrings sowie den elektronenanziehenden Effekt des Oxadiazolrings, wobei als Globaleffekt eine bathochrome Verschiebung der UV-Absorbtion erscheint.

4i 

Die Struktur der einzelnen Azole 4 wurde auch ^{1}H-NMR-spektroskopisch sichergestellt. Die Protonen der Aminogruppe erscheinen mit einer chemischen Verschiebung von 7,33–6,75 ppm, gegenüber TMS. Die den aromatischen Protonen entsprechenden Signale sind Multiplette um 8,43–7,00 ppm. Die Protonen der Hydroxylgruppe aus 4i–4k erscheinen als breite Singlette um 9,90 ppm, was ebenfalls auf eine starke Assozierung durch Wasserstoffbindungen hinweist.

Beschreibung der Versuche

Carbonsäureester. Die Carbonsäuremethylester wurden nach allgemein bekannten Methoden aus den entsprechenden Carbonsäuren und Methanol gewonnen [13] und durch Destillation bzw. Umkristallisierung gereinigt.

Carbonsäurehydrazide 1 (allgemeines Verfahren).

0,1 Mol Carbonsäureester wurden in 100 ml Äthanol gelöst, mit 0,15 Mol Hydrazinhydrat (80%) versetzt und 6–18 Stunden im Wasserbad am Rückfluss erwärmt. Beim Erkalten fällt das entsprechende Carbonsäurehydrazid als kristalline Masse aus. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und des Überschusses an Hydrazinhydrat, wird aus Wasser, Alkohol oder Äther umkristallisiert. Die Ausbeuten an reinen Produkten beträgt 40–90%. Nach diesem Verfahren wurden die Hydrazide 1a–n hergestellt:

1a 41%-ige Ausbeute, F=67 °C (66–8° [14]) IR NH 3 260 cm^{-1} (breit), CO 1 670, CH_3 1 450, 1 380.

1b 95%-ige Ausbeute, F=167–9° [14]) IR NH 3 250 (breit), HO 3 300, CO 1 635, Ar 1 590, 1 490, 1 180, 1 140, 750, 695.

1c 80%-ige Ausbeute, F=242–5° (242° [15]) IR NH 3 300, 3 100, 1 560 CO 1 670, Ar 1 610, 1 320, 1 105, 710, 670.

1d 78%-ige Ausbeute, F=118,5–119° (124° [16]) IR NH 3 280 (breit), 1 580, CO 1 630, Ar 1 600, 1 500, 1 310, 1 120, 730, CH_3 2 910, 2 840, 1 470, 1 360.

1e 85%-ige Ausbeute, F=130° (136° [17]) IR NH 3 310, 3 180, 1 550, CO 1 620, Ar 1 600, 1 495, 1 300, 1 230, 1 100, 820, CH_3 2 960, 1 460, 1 350.

1f 89%-ige Ausbeute, F=154,5° (152° [18]) IR NH 3 330, 3 105, 1 570, CO 1 640, Ar 1 580, 1 300, 1 100, NO_2 1 550, 1 330, 760.

1g 41%-ige Ausbeute, F=206–8° (210° [18]) IR NH 3 280, 3 200, CO 1 660, Ar 1 610, 1 120, 800, 705, NO_2 1 510, 1 320, 850.

1h 55%-ige Ausbeute, F=156°(158° [19]) IR NH 3360 (breit) CO 1 710, Ar 3 000–3 100 (3 Banden), 1 600, 1 170, 810, 710, NO_2 1 520, 1 330.

1i 92%-ige Ausbeute, F=148–148,5° (147° [20]) IR NH 3 310, 3 260, 1 520, CO 1 640, Ar 1 580, 1 490, 1 220, 1 120, 740.

1j 40%-ige Ausbeute, F=155–7° (150° [21]) IR NH 3 280, 3 200, 1 530, CO 1 610, Ar 1 590, 1 320, 1 110, 890, 850.

1k 75%-ige Ausbeute, F=265–6° (260° [21]) IR NH 3 300, 3 190, 1 580 CO 1 680, Ar 1 600, 1 500, 1 300, 1 105, 830.

1l 74%-ige Ausbeute, F=109–111° (110–1° [20]) IR NH 3 410, 3 330, 3 300 3 220, CO 1 680, Ar 1 600, 1 500, 1 160, 1 100, 820.

1m 69%-ige Ausbeute, F=116–8° (117–8° [20]) IR NH 3 270, 3 180 1 510, CO 1 640, Ar 1 590, 1 320, 1 110, 740.

1n 80%-ige Ausbeute, F=161–3° (163° [20]) IR NH 3 300, 3 200, 1 540, CO 1 650, Ar 1 600, 1 470, 1 320, 1 100, 1 085, 820.

Azole 4 aus Acylhydrazin und Phenylcyanat (allgemeine Methode). 5 mMol Acylhydrazin 1 werden in 10 ml Dioxan gelöst oder suspendiert auf 5–10 °C abgekühlt und unter Schütteln und Kühlen mit 5 mMol Phenylcyanat 2 in 3 ml Dioxan behandelt. Nach cca 10– 30 Minuten fällt das kristalline Produkt aus. Weiteres Produkt kann durch das Einengen des Filtrats gewonnen werden. Die Azole werden aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeuten betragen 50–80%. Folgende Oxadiazole 4 wurden nach diesem Verfahren dargestellt:

2-Amino-5-methyl-1, 3, 4-oxadiazol 4a mit 37%-iger Ausbeute; $C_3H_5N_3O$; M=99,09, berechnet C% 36,36 H% 5,09 N% 42,40, gefunden C% 36,49 H% 5,09 N% 42,67; *F*=173–175,5° (Dioxan) NMR (ppm) 6,75 (2H), 2,33 (3H), IR NH_2 3 240, 3 070, 1 560, 570; CH_3 2 900, 2 780, 1 350; C–N 1 230; Oxadiazolring 1 630, 1 040, 980 cm^{-1}.

2-Amino-5-(diphenylhydroxymethyl)-1, 3, 4-oxadiazol 4b mit 86%-iger Ausbeute; $C_{15}H_{13}N_3O_2{}^1/_2H_2O$, M=276,29; berechnet C% 65,21 H% 5,11 N% 15,21, gefunden C% 64,10 H% 5,37 N% 14, 81; F=196–8° (Methanol); NMR 7,55–7,20 (10H), 6,95 (1H), 6,88 (2H); IR NH_2 3 270, 3 140, 1 560, HO 3 340, C–N 1 260, Oxadiazolring 1 640, 1 050, 980, Ar 1 600, 1 490, 1 445, 1 180, 1 100, 770, 695.

2-Amino-5-phenyl-1, 3, 4-oxadiazol 4c mit 90%-iger Ausbeute; $C_8H_7N_3O$, M=161,16; berechnet C% 59,62 H% 4,38 N% 26,07, gefunden C% 59,60 H% 4,38 N% 26,00; F=242–4° (Methanol) (242° [15]); UV 279 nm (16 350); NMR 7,95–7,75 (2H), 7,60–7,38 (3H), 7,00 (2H); IR NH_2 3 300, 3 100, 1 560, 530, C–N 1 280, Oxadiazolring 1 665, 1 030, 970, Ar 1 590, 1 570, 1 490, 1 300, 1 120, 1 070, 730, 685.

2 Amino-5-(2'-methylphenyl)-1, 3, 4-oxadiazol 4d mit 78%-iger Ausbeute: $C_9H_9N_3O$, M=175,19; berechnet C% 61,70 H% 5,18 N% 23,99, gefunden C% 61,07 H% 4,99 N% 24,55; F=158–160° (Methanol) UV 275 nm (15 490); NMR 7,85–7,68 (1H), 7,45–7,20 (3H), 6,98 (2H), 2,66 (3H); IR NH_2 3 270, 3 110, 1 540, 500, C–N 1 265, CH_3 2 980, 2 910, 1 450, 1 390; Oxadiazolring 1 635, 1 020, 950, Ar 1 600, 1 570, 1 490, 1 300, 1 110, 760.

2-Amino-5-(4'-methoxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazol 4e mit 84%-iger Ausbeute; $C_9H_9N_3O_2$, M=191,19; berechnet C% 56,54 H% 4,74 N% 21,98, gefunden C% 55,91 H% 4,64 N% 21,21; F=240,5–241%° (242° [22]); UV 283 nm (19 480); NMR 7,83–7,71 (2H), 7,10–7,00 (2H), 7,25 (2H), 3,88 (3H); IR NH_2 3 310, 3 120, 1 550, 540, C–N 1 260, CH_3 2 830, 1 460, Oxadiazolring 1 650, 1 010, 970, Ar 1 600, 1 580, 1 500, 1 300, 1 180, 1 100, 820, 730.

2-Amino-5-(3'-nitrophenyl)-1, 3, 4-oxadiazol 4f mit 84%-iger Ausbeute; $C_8H_6N_4O_3$, M=206,16; berechnet C% 46,61 H% 2,93 N% 27,18, gefunden C% 46,14 H% 2,86 N% 27,21; F=256,5–257,2° (260° [3] Äthanol); UV 269 nm (11 850); IR NH_2 3 400, 3 220, 1 560, 500, C–N 1 265, NO_2 1 505, 1 330, Oxadiazolring 1 660, 1 020, 965, Ar 1 580, 1 470, 1 300, 1 100, 800, 720.

2-Amino-5-(4'-nitrophenyl)-1, 3, 4-oxadiazol 4g mit 92%-iger Ausbeute; $C_8H_6N_4O_3$; M=206,16; gefunden C% 46,61 H% 2,93 N% 27,18, gefunden C% 47,00 4H% 2,84 N% 25,82; F=253–4° (206° [22]); UV 338 nm (12 800); NMR 8,43–8,13 (2H), 8,13–7,83 (2H), 7,33 (2H); IR NH_2 3 265, 3 080, 1 550, 590, NO_2 1 510, 1 320, Oxadiazolring 1 640, 1 020, 960, Ar 1 590, 1 340, 1 100, 845, 720.

2-Amino-5-(3', 5'-dinitrophenyl)-1, 3, 4-oxadiazol 4h Mit 49%-iger Ausbeute; $C_8H_5N_5O_5$, M=251,16; berechnet C% 38,26 H% 2,01 N% 27,88, gefunden C% 38,30 H% 1,93 N% 27,42; F=239–240,5°; UV 322nm (10 120); IR NH_2 3 400, 3 300, 1 580, C–N 1 085, NO_2 1 520, 1 345, Oxadiazolring 1 660, 1 040, 970, Ar 1 600, 1 580, 1 300, 1 140, 1 085, 780, 720.

2-Amino-5-(2'-hydroxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazol 4i mit 74%-iger Ausbeute $C_8H_7N_3O_2$, M=177,16; berechnet C% 54,24 H% 3,98 N% 23,72, gefunden C% 54,01 H% 3,89 N% 23,28; F=204–6° (Methanol) (203–5° [5]); UV 308 nm (11 290); NMR 10,05 (1H), 7,63–7,00 (2H), 6,99 (2H), 6,90–6,75 (2H); IR NH_2 3 160 (breit), 1 570, 690, HO 3 390, Oxadiazolring 1 640, 1 035, 980, Ar 1 610, 1 590, 1 520, 1 485, 1 290, 1 105, 720.

2-Amino-5-(3'-hydroxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazol 4j mit 70%-iger Ausbeute $C_8H_7N_3O_2$, M=177,16; gefunden C% 52,54 H% 3,81 N% 23,53; F=246–7° (Äthanol; 244° [3]); UV 276 nm (15 630); NMR 9,35 (1H sehr breit), 7,38–7,13 (3H), 7,00 (2H), 7,06–6,75 (1H); IR NH_2 3 120 (sehr breit), 1 560, 690, HO 3 460, Oxadiazolring 1 630, 1 010, 990, Ar 1 600, 1 490, 1 300, 790, 720.

2-Amino-5-(4'-hydroxyphenyl)-1, 3, 4-oxadiazol 4k mit 60%-iger Ausbeute $C_8H_7N_3O_2$, M= 177,16; gefunden C% 54,24 H% 3,95 N% 22,89; F= 284–6° (Methanol) (287° [3]); UV 281 nm (20 390); NMR 9,73 (1H), 7,68–7,68 (2H), 6,93–6,68 (2H), 6,79 (2H); IR NH_2 3 120 (sehr breit), 1 570, 670, HO 3 400, Oxadiazolring 1 630, 1 010, 960, Ar 1 600, 1 500, 1 380, 1 270, 810, 720.

2-Amino-5-(4'-aminophenyl)-1, 3, 4-oxadiazol 4l mit 63%-iger Ausbeute $C_8H_8N_4O$, M=176,18; berechnet C% 54,54 H% 4,58 N% 31,80, gefunden C% 54,26 H% 4,55 N% 31,53; F=263–4° (Äthanol) UV 302 nm (20 900); NMR 7,63–7,38 (2H), 6,75–6,55 (2H), 6,65 (2H), 5,26 (2H); IR NH_2 3 400, 3 310, 1 550, 590, C–N 1 280, Oxadiazolring 1 620, 1 020, 965, Ar 1 600, 1 500, 1 310, 1 280, 1 060, 820, 730.

2-Amino-5-(2'-chlorophenyl)-1, 3, 4-oxadiazol 4m mit 40%-iger Ausbeute $C_8H_6N_3OCl$, M=195,61; F=164,5–166° (Äthanol) (166° [3]); UV 280 nm (12 900); NMR 793–7,68 (1H), 7,63–7,25 (3H), 7,20 (2H); IR NH_2 3 330, 3 110, 1 550, 690, C–N 1 270, Oxadiazolring 1 640, 1 020, 970, Ar 1 580, 1 480, 1 300, 1 100, 760, 740.

2-Amino-5-(4'-chlorophenyl)-1, 3, 4-oxadiazol 4n mit 71%-iger Ausbeute $C_8H_6N_3OCl$, M=195,61; Berechnet C% 49,12 H% 3,09 N% 21,48, gefunden C% 48,74 H% 3,02 N% 21,38; F=273–5° (274° [3]); UV 287 nm (18 830); IR NH_2 3 290, 3 100, 1 570, 680, C–N 1 280, Oxadiazolring 1 660, 1 005, 960, Ar 1 580, 1 480, 1 300, 1 100, 760, 740.

2-Amino-5-(diphenylhydroxymethyl)-1, 3, 4-oxiadiazol 4b

Über eine Suspension von 20 mMol Benzylsäurehydrazid 1b und 30 mMol $NaHCO_3$ in 22,5 ml 40%–igem Äthanol werden unter Rückflusskochen por-

tionsweise mit einer aus 23 mMol Bromcyan und 50 ml Äthanol bestehenden Lösung behandelt. Nach cca 5 stündigem Kochen wird der Grossteil des Lösungsmittels vertrieben. Beim Erkalten fallen 4,74 g (88% der Theorie) 4b aus, die aus Methanol umkristallisiert werden. $C_{15}H_{13}N_3O_2^1/_2H_2O$, M=276,29 ; berechnet C% 65,21 H% 5,11 N% 15,21 ; gefunden C% 65,06 H% 5,16 N% 14,80 ; F=199–201°. IR-, UV- und ^{1}H-NMR-Spektren sind identisch mit denen des nach der schon angegebenen Weise hergestellten 4b.

Phenylcyanat 2. wurde nach der Extraktionsmethode aus Phenol, Kaliumcyanid und Brom gewonnen [23], durch Destillation gereinigt und IR-spektroskopisch sowie gaschromatographisch auf Reinheit geprüft. Die UV-Spektren der äthanolischen Azol-Lösungen wurden an einem Pye Unicam SP 8 000 aufgezeichnet. Die ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen (TMS als Standard, $CDCl_3$- DMSO-d_6 1 : 3 als Lösungsmittel) wurden mit einem Tesla BS 487 C (80MHz) vorgenommen. Die Elementaranalysen wurden mit einem Perkin Elmer Gerät (Elemental Analyzer Modell 240 B) ausgeführt. Die IR-Spektren der KBr-Presslinge wurde von einem Specord IR 75 (Carl Zeiss Jena) gezeichnet. Die Schmelzpunkte wurden mit einer Boethius-Einrichtung bestimmt.

LITERATURÜBERSICHT

1. II-te Mitt. H.H. Glatt, M. Nuţiu, R. Bacaloglu, C. Csunderlik V. Toader, E. Cosma und Făgădar, Bul. St. Tehn. I. P. "Traian Vuia,, Timişoara **26** (40) 101 (1981).
2. F. Maggio und G. Lombardo, *Ann. chim. (Roma)* **50**, 491 (1960).
3. H. Gehlen und K. Möckel, *Ann. Chem.* **651**, 133 (1961).
4. T.M. Lambe, R.N. Buttler und F.L. Scott, *Chem. Ind.* **1971**, (35), 995.
5. F. Russo und M. Ghelardoni, *Bull. Chim. Farm.* **105**, 911 (1966).
6. A.P. Swain, USA-Patent 2883391, in *Chem. Abstr.* **53**, 16157 g (1959).
7. H. Gehlen und G. Blankenstein, *Ann. Chem.* **638**, 136 (1960).
8. G. Zinner, M. Neitzler und I. Holdt, *Arch. Pharm.* **311**, 1050 (1978).
9. E. Grigat und Pütter, *Chem. Ber.* **97**, 3560 (1964).
10. J.J. Piala und H.L. Yale, USA-Patent 3141022, in *Chem. Abstr.* **61**, 8317 b (1964).
11. N.B. Colthup, L.H. Daly und S.E. Wiberley in „Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Second Edition, Academic Press, New York 1975.
12. G.D. Litovchenko und N.V. Mikhailov, *Vysokomolekul. Soedin., Ser. B* **11**, 463 (1969).
13. Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum, 15-te Aufl., VEB DAdW Berlin 1977, S. 499.
14. Curtius, *J. prakt. Chem.* **95**, 196.
15. E. Hoggarth, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1579.
16. Stollé und Stevens, *J. Prakt. Chem.* **69**, 368.
17. Curtius und Melsbach, *J. prakt. Chem.* **76**, 243.
18. Curtius und Trachmann, *J. prakt. Chem.* **51**, 169.
19. Curtius und Riedel, *J. prakt. Chem.* **76**, 243.
20. L.N. Volovelskii und G.V. Knorozova, *Zh. Obshch. Khim.* **34**, 343 (1964).
21. Struve und Radanhauser, *J. prakt. Chem.* **52**, 234.
22. E. Lora-Tamayo, C. Sunkel und R. Madronero, *Bull. Soc. chim. Fr.* **1964**, 259.
23. D. Martin, und H. Bauer, *Org. Synth.* **1980**, unter Druck.

SINTEZE DE COMPUSI HETEROCICLICI CU DERIVAŢI DE ACID CARBONIC. III. SINTEZE DE 2-AMINO-1, 3, 4-OXADIAZOLI 5-SUBSTITUIŢI

REZUMAT

Se descriu sintezele ale paisprezece 2-amino-1, 3,4-oxadiazoli 5-substituiţi prin ciclizarea hidrazidelor acizilor carboxilici corespunzători cu cianat de fenil. Produşii sînt caracterizaţi prin metode IR-, UV- şi respectiv RMN-spectroscopice.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) Fascicola 2 — 1981

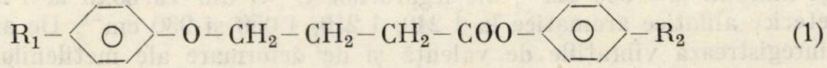
CRISTALE LICHIDE CU CARACTER DE ESTERI. III. ESTERI AI ACIDULUI γ-(p-CLORFENOXI)-n-BUTIRIC

DE

MARIA NUŢIU, Z. PAP ŞI I. BORA

Primită la redacţie: *29.04.81*

Cercetările noastre anterioare [1] au arătat că unii esteri de tipul (1), în care R_1 şi R_2 sînt grupări alchil sau/şi alcoxi, prezintă stări de tranziţie caracteristice cristalelor lichide monotrope.

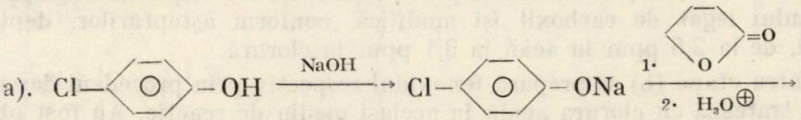


(1)

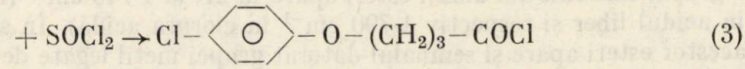
Întrucît p-alchilfenolii cu catene liniare utilizaţi la prepararea acizilor p-alchilfenoxibutirici, respectiv a esterilor fenolici ai acestora, sînt foarte greu accesibili, atenţia noastră s-a îndreptat spre o altă cale de sinteză, în care introducerea radicalului n-alchil să se facă în ultima etapă. În acest scop am luat ca punct de plecare acidul p-clorfenoxi-n-butiric, respectiv esterii lui fenolici din care, prin substituţia halogenului cu grupări alchil, devine accesibilă o întreagă gamă de esteri de tipul (1). Se evită astfel o serie de etape laborioase ce intervin în cazul utilizării, pentru fiecare produs, a p-alchilfenolului corespunzător. Cercetările efectuate au condus de asemenea la constatarea că şi esterii fenolici ai acidului γ-(p-clorfenoxi)-n-butiric pot avea proprietăţi de cristale lichide.

Rezultate şi discuţii

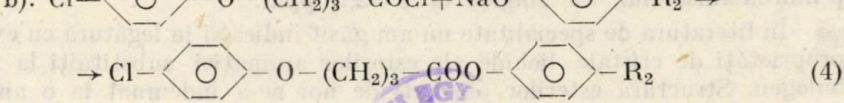
Etapele parcurse în obţinerea produşilor reprezentaţi prin formula (1) sînt următoatele :



(2)

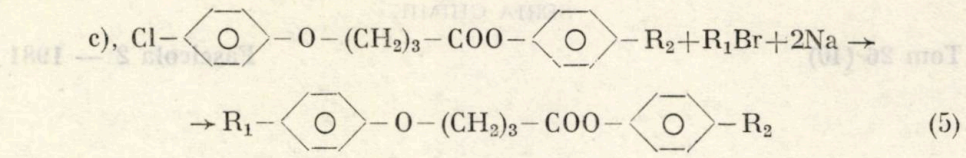


(3)



(4)

(R_2=CH_3, OCH_3)



c), $Cl-C_6H_4-O-(CH_2)_3-COO-C_6H_4-R_2+R_1Br+2Na \rightarrow$

$\rightarrow R_1-C_6H_4-O-(CH_2)_3-COO-C_6H_4-R_2$ (5)

(R_1=C_2H_5)

În etapa (a), fenoxidul obținut din p-clorfenol și hidroxid de sodiu, în toluen, este folosit în continuare la obținerea acidului (2), fără a fi separat, conform procedurii descrise anterior [1]. Alte procedee de obținere a acizilor fenoxibutirici propun separarea fenoxidului [2] sau utilizarea altor solvenți [3]. Pentru obținerea acidului γ-(p-clorfenoxi)-n-butiric nu există decît puține date în literatură [3], deși acest compus a fost studiat [4–6] pentru proprietățile sale biologice.

Acidul γ-(p-clorfenoxi)-n-butiric a fost caracterizat prin analiză elementară și structurală, prin spectroscopie IR și RMN. În spectrul IR al acestuia apar benzile caracteristice vibrațiilor de valență ale grupei carbonil la 1 690 cm^{-1} și hidroxil la 3 000 cm^{-1}, ale legăturilor C–O din carboxil la 1 270 cm^{-1} și eterice alifatice aromatice la 1 240, 1 210, 1 050 și 930 cm^{-1}. De asemenea se înregistrează vibrațiile de valență și de deformare ale metilenilor la 2 850, respectiv 1 460 cm^{-1}, precum și cele corespunzătoare nucleului aromatic p-disubstituit, la 1 580, 1 570 și 1 490 cm^{-1}, respectiv vibrația de deformare la 810 cm^{-1}. În spectrul RMN, semnalele celor patru protoni aromatici apar sub forma a două dublete, la δ=7,2 și 7,9 ppm. Protonii celor trei grupe metilen apar sub forma a două triplete, la δ=4,0 ppm pentru $O-CH_2$, 2,5 ppm pentru CH_2-COOH și respectiv ca multiplet la 2,1 ppm pentru metilenul median. Protonul acid prezintă semnal la o deplasare chimică de 9,8 ppm, sub formă de singlet.

Clorura acidă (3), nesemnalată în literatură, s-a obținut pe calea clasică [7], din acid și clorură de tionil, folosind însă și în acest caz toluenul ca mediu de reacție, cu un randament de 91%.

Identitatea compusului a fost confirmată de analiza spectrală : în spectrul IR apare banda caracteristică grupei carbonil din clorura de acil alifatică la 1 790 cm^{-1} și se păstrează benzile scheletului acidului din care provine, (ν_{CH} 2 870, 2 920 cm^{-1} ; $\nu_{C-O\ alif}$ 1 050, 950 cm^{-1} ; $\nu_{C-O\ arom}$, 1 090, 1 240 cm^{-1}). În spectrul RMN dispare semnalul protonului acid, iar tripletul corespunzător metilenului legat de carboxil își modifică, conform așteptărilor, deplasarea chimică, de la 2,5 ppm în acid, la 3,1 ppm în clorură.

Pentru etapa (b) se prepară fenoxidul respectiv prin procedeul descris [1], apoi se tratează cu clorura acidă în același mediu de reacție. Au fost obținuți doi esteri corespunzători structurii (4) : unul cu R_2=OCH_3 și altul cu R_2=CH_3. Structura lor a fost confirmată de spectrele IR și RMN. Vibrația de valență a grupei carbonil din ambii esteri apare în IR la 1 740 cm^{-1} (față de 1 690 cm^{-1} în acidul liber și respectiv 1 790 cm^{-1} în clorura acidă). În spectrele RMN ale acestor esteri apare și semnalul datorat grupei metil legate de nucleul aromatic, pentru esterul p-cresolului, respectiv din gruparea p-metoxi pentru esterul p-hidroxianisolului, ca singlet la δ=2,2 ppm.

În literatura de specialitate nu am găsit indicații în legătură cu eventualele proprietăți de cristale lichide ale esterilor aromatici substituiți la nucleu cu halogen. Structura esterilor obținuți de noi ne-a îndemnat la o analiză mai

atentă a comportării lor la topire și am constatat astfel că γ-(p-clorfenoxi)-n-butiratul de p-metilfenil prezintă o mezofază caracteristică cristalelor lichide nematice, în intervalul de temperatură 38,5–38 °C, iar γ-(p-clorfenoxi)-n-butiratul de p-metoxifenil prezintă la subrăcire un interval de mezofază cuprins între 43–35 °C.

Se dovedește astfel că obținerea esterilor fenolici ai acidului γ-(p-clorfenoxi)-n-butiric prezintă o dublă importanță : pe de o parte, prin proprietățile lor de cristale lichide recomandă halogenul ca substituent posibil în astfel de combinații, iar pe de altă parte, devin punctul de plecare comun pentru o întreagă serie de esteri cu structura (1).

Datele preliminare obținute la încercările de înlocuire a clorului cu grupări alchilice corespunzătoare etapei (c), sînt foarte promițătoare. Reacția Würtz-Fittig efectuată cu bromură de etil [8] a condus la esterii acidului γ-(p-etilfenoxi)-n-butiric cu randament de 80% pentru $R_2=CH_3$ și 70% pentru $R_2=OCH_3$ (compuși de tip (4) cu $R_1=C_2H_5$).

Modul de lucru

Pentru sinteza acidului (2) s-a utilizat procedura descrisă [1] la obținerea altor acizi fenoxibutirici. Analiza elementară indică 55,68% C (teoretic 55,94%) și 5,18% H (teoretic 5,13%). Produsul topește la 121...22 °C. Clorura acidă (3) a fost preparată pe calea clasică [7], din acid și clorură de tionil (în raport molar de 1 : 1,5), dizolvînd însă acidul în toluen. Reacția a durat 4 ore, după care s-a îndepărtat clorura de tionil nereacționată și toluenul prin distilare. Produsul a fost purificat prin distilare la presiune scăzută. El se prezintă sub formă de lichid incolor, cu p.f. 154–55 °C/3 torr. Randamentul a fost de 91% din teorie.

Sinteza celor doi esteri corespunzători formulei (4) a fost efectuată din clorura acidă (3) și fenoxizii de sodiu ai p-cresolului, respectiv p-metoxifenolului. Acești esteri nefiind descriși în literatură, prezentăm modul în care au fost obținuți :

Într-un balon de 100 ml cu 2 gîturi, prevăzut cu o pîlnie de picurare, o coloană Vigreux ce continuă cu refrigerent de reflux și eprubetă de captare a apei, se introduc 50 ml benzen și 0,02 moli fenol (p-cresol sau p-metoxifenol). După dizolvarea fenolului se adaugă 0,02 moli NaOH dizolvat în cca 1,5 ml apă. Se refluxează timp de o oră, timp în care întreaga cantitate de apă (cea introdusă cu soluția și cea rezultată din reacție) se îndepărtează. Se picură apoi 0,02 moli clorură acidă și se refluxează încă 3 ore. Amestecul de reacție se spală cu apă și se separă cele două faze. Stratul organic se supune distilării la presiune scăzută pentru îndepărtarea benzenului, iar produsul solid, care cristalizează la rece, se recristalizează din alcool etilic anhidru. Randamentul este de 65% pentru γ-(p-clorfenoxi)-n-butiratul de p-metoxifenil (p.t. 87,5–88 °C) și de 63% pentru cel de p-metilfenil (p.t. 65–66 °C).

Spectrele în IR ale produselor s-au înregistrat cu un aparat IR-75 Carl Zeiss Jena, sub formă de pastilă în KBr pentru acid și esteri și ca peliculă pentru clorură acidă.

Spectrele ^{1}H-RMN ale compușilor dizolvați în CCl_4 s-au înregistrat pe un aparat Tesla BS 487 C(80 MHz), standard TMS'.

Punctele de topire, respectiv temperaturile de tranziție ale esterilor au fost determinate cu un microscop cu masă încălzitoare Boetius, în lumină polarizată.

BIBLIOGRAFIE

1. M. Nuţiu. R. Bacaloglu, M. Dărăbanţu, Z. Pap, *Bul. Şt. şi Tehnic al Inst. Politehnic „T. Vuia" Timişoara, Seria Chimie*, sub tipar.
2. I. Bădilescu, *Revista de Chimie*, 1 (10), 11 (1969).
3. B. J. Heywood, U.S.2, 866, 816 (1958).
4. D. M. Webley, R. B. Duff, V. C. Farmer, *Nature*, **179**, 1130 (1957); prin *Chem, Abstr.*, **51**, 180, 93 h (1957).
5. D. P. Gowing, R. Leeper, *Botan. Gas.* **121**, 148 (1960); prin *Chem. Abstr.*, **51**, 18093 h (1957).
6. R. Behrens, *Plant. Physiol.*, **38**, 165 (1963); prin *Chem. Abstr.*, **59**, 10 380 (1963).
7. * * * Colective Volume Organic Syntheses, J. Wiley and Sone, New York, 1973, vol. III, p. 490.
8. Idem, p. 157.

ESTERS AS LIQUID CRISTALS. III. γ-(p-CHLOROPHENOXY)-n-BUTYRIC ACID ESTERS

SUMARY

The preparative and structural data for p-substituted phenoxy-n-butyric acid esters, $p-R_1-C_6H_4-O-(CH_2)_3-COO-C_6H_4-pR_2$ (R_1=Cl, C_2H_5, R_2= =CH_3, OCH_3), having liquid cristals properties, are presented.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara

SERIA CHIMIE

Tom 26 (40) Fascicola 2 — 1981

DETERMINAREA FE(III), SPECTROFOTOMETRIC, ÎN SOLUŢII CLORHIDRICE

DE

R. POMOJE, DIDINA OPRESCU, A. GOLDSTEIN

Primit la rekacţie: 24.04.81

S-a studiat posibilitatea de a doza spectrofotometric Fe(III) folosind absorbţia în U.V. a clorocomplecşilor acestuia. S-a verificat relaţia Lambert-Beer pentru diferite concentraţii de Cl^-. Pentru concentraţia optimă s-a calculat ε şi s-a urmărit influenţa altor ioni asupra exactităţii determinării. Se indică variante de realizare a concentraţiei Cl^- necesare dozării.

Literatura indică un număr considerabil de metode volumetrice, gravimetrice, optice, electrochimice — bazate pe reacţii redox sau de complexare [1—5]— care permit determinarea Fe(III) în diverse sisteme chimice.

În soluţiile apoase clorhidrice coexistă următoarele specii chimce:

$$Fe(H_2O)_6^{3+},\ FeCl(H_2O)_5^{2+};\ FeCl_2(H_2O)_4^{+},\ FeCl_3(H_2O)_3,\ FeCl_4^-\ [6].$$

Acestea au o repartiţie variabilă cu activitatea ionului Cl^- în soluţie. Pe baza constantelor din literatură [7—10] distribuţia speciilor este cea din figura 1.

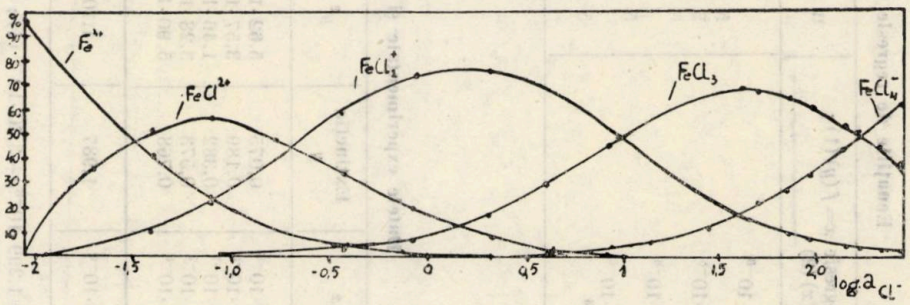


Fig. 1. Compoziţia soluţiilor cloro-ferice la activităţi diferite ale ionului clor.

Specia care conferă culoarea galbenă soluţiilor clorhidrice este mai ales $FeCl_3$ ea apărînd în proporţie maximă la HCl=7M. Spectrul U.V. evidenţiază maxime între 340—362 nm cu λ crescător pe măsură ce creşte [HCl].

I. Dozarea Fe(III) în soluţii de HCl

În lucrarea de faţă absorbţia U.V. a soluţiilor clorhidrice este folosită pentru determinarea cantitativă a ionului Fe(III). S-a lucrat la 362 nm deoarece extincţiile la aceste lungimi de undă permit explorarea unui domeniu suficient

Tabelul 1

Ecuațiile de regresie pentru E=f(Fe(III)) la soluții cu $[Cl^-]$=4M—8M

HCl M	Ec. dreptei de regresie $x=f(y)$ (1); $y=f(x)$ (2)	n	$\overline{X}$	$\overline{Y}$	σ_x	σ_y	r	tg α
4	$x=1{,}930\cdot10^{-3}y-3{,}91\cdot10^{-6}$							
	$y=521{,}6x+8{,}0\cdot10^{-4}$	5	$5{,}20\cdot10^{-4}$	$2{,}72\cdot10^{-1}$	$3{,}26\cdot10^{-4}$	$1{,}67\cdot10^{-1}$	1,002	$8{,}03\cdot10^{-6}$
5	$x=1{,}738\cdot10^{-3}y-1{,}33\cdot10^{-5}$	5	$5{,}20\cdot10^{-4}$	$3{,}07\cdot10^{-1}$	$3{,}26\cdot10^{-4}$	$1{,}88\cdot10^{-1}$	0,9999	$3{,}47\cdot10^{-7}$
	$y=575{,}1x+7{,}74\cdot10^{-3}$							
6	$x=1{,}484\cdot10^{-3}y-9{,}96\cdot10^{-6}$							
	$y=672{,}1x+7{,}48\cdot10^{-3}$	5	$5{,}20\cdot10^{-4}$	$3{,}57\cdot10^{-1}$	$3{,}26\cdot10^{-4}$	$2{,}19\cdot10^{-1}$	0,9989	$3{,}27\cdot10^{-6}$
8	$x=1{,}177\cdot10^{-3}y-9{,}84\cdot10^{-6}$							
	$y=849{,}31x+8{,}36\cdot10^{-3}$	5	$5{,}20\cdot10^{-4}$	$4{,}50\cdot10^{-2}$	$3{,}26\cdot10^{-4}$	$2{,}77\cdot10^{-2}$	1,000	0,000 .

Tabelul 2

Datele experimentale și analiza de regresie pentru soluții cu $[Cl^-]$=7M

Nr. det.	Fe (III)$\cdot10^4$M x	x^2	Extincția y	y^2	xy	$(x+y)$	$(x+y)^2$	calculul statistic
1	1,00	$1{,}00\cdot10^{-8}$	0,075	$5{,}62\cdot10^{-3}$	$7{,}50\cdot10^{-6}$	$7{,}510\cdot10^{-2}$	$5{,}640\cdot10^{-3}$	$n=5$
2	2,50	$6{,}25\cdot10^{-8}$	0,189	$3{,}57\cdot10^{-2}$	$4{,}72\cdot10^{-5}$	$1{,}892\cdot10^{-1}$	$3{,}581\cdot10^{-2}$	$\overline{X}=5{,}20\cdot10^{-4}$
3	5,00	$2{,}50\cdot10^{-7}$	0,382	$1{,}46\cdot10^{-1}$	$1{,}91\cdot10^{-4}$	$3{,}825\cdot10^{-1}$	$1{,}463\cdot10^{-1}$	$\overline{Y}=3{,}97\cdot10^{-1}$
4	7,50	$5{,}62\cdot10^{-7}$	0,573	$3{,}28\cdot10^{-1}$	$4{,}30\cdot10^{-4}$	$5{,}737\cdot10^{-1}$	$3{,}292\cdot10^{-1}$	$\sigma x=3{,}26\cdot10^{-4}$
5	10,0	$1{,}00\cdot10^{-6}$	0,768	$5{,}90\cdot10^{-1}$	$7{,}68\cdot10^{-4}$	$7{,}690\cdot10^{-1}$	$5{,}914\cdot10^{-1}$	$\sigma y=2{,}51\cdot10^{-1}$
								$r=0{,}9999$
Total	$2{,}60\cdot10^{-3}$	$1{,}885\cdot10^{-6}$	1,987	1,105	$1{,}443\cdot10^{-3}$	1,989	1,108	tg $\alpha=2{,}53\cdot10^{-7}$
Ecuații: $x=1{,}299\cdot10^{-3}y+3{,}70\cdot10^{-6}$ (1); $y=769{,}60x-2{,}79\cdot10^{-3}$ (2)								

de larg de concentrații cu cuvele uzuale. Pe de altă parte absorbția $FeCl_4^-$ este maximă la =362 nm în soluții cu Cl^-=7M, acest lucru interesînd și în vederea unor lucrări asupra extracției cu solvenți organici a acestei specii.

I.1. *Verificarea relației Lambert-Beer în domeniul Fe(III)* $10^{-4}M - 10^{-3}M$

Plecînd de la o soluție inițială cu [Fe(III)]=10^{-1}M, cu titrul verificat gravimetric și complexonometric, s-au făcut cinci seturi de probe. În fiecare set [HCl] este constantă iar concentrația Fe(III) variabilă de la 10^{-4} M la 10^{-3} M. Cele cinci seturi corespund la [HCl]=4, 5, 6, 7, 8 M. S-au măsurat extincțiile, lucrînd la λ=362 nm cu cuve de 1,00 și 0,203 cm la un spectrofotometru VSU-2P. Datele experimentale au fost supuse analizei de regresie. Pentru [Cl^-]=4, 5, 6, 8 M se dau în Tab. 1 numai ecuațiile de regresie.

Din valoarea coeficientului de corelare se observă că dependența $E=f(C)$ este de tip liniar. Se poate deci afirma că în domeniul de concentrații testat ($5{,}58\cdot10^{-3} - 5{,}58\cdot10^{-2}$ mg Fe(III)/cm^3) relația Lambert-Beer se respectă. Deoarece pentru determinările la concentrații de Fe(III) apropiate de 10^{-4}M exactitatea și precizia cresc sensibil cu [Cl^-] s-a ales drept concentrație de lucru optimă, concentrația minimă de Cl^- care dă valori exacte în acest domeniu. Pentru această concentrație, [Cl^-]=7M, se prezintă și datele experimentale care au servit la obținerea ecuațiilor de regresie (Tab. 2).

Reprezentarea grafică a funcției $E=f$([Fe(III)]) la [Cl^-]=7M este dată în fig. 2.

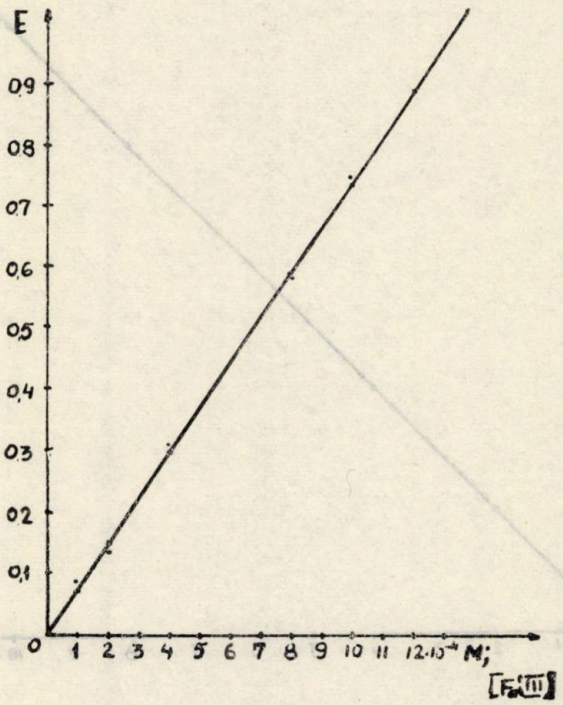


Fig. 2. Reprezentarea grafică a funcției E=f ([FE(III)]) în soluții [Cl^-]=7 M; l=0,203 cm.

Coeficientul molar de extincție calculat ca medie a celor mai exacte nouă determinări are valoarea :

$$\varepsilon_M = \cup 692$$

Pentru [Fe(III)] cuprinsă între $10^{-4}-10^{-3}$ M determinările sînt reproductibile și după 24 ore atestînd menținerea constantă a compoziției.

La valori [Fe(III)]$<10^{-4}$ determinările devin neprecise. Pentru testarea preciziei la extremitățile domeniului de lucru s-a considerat Fe(III) o variabilă aleatoare (notată X) apreciind împrăștierea valorilor acesteia după estimatorul s_X. Pentru [Fe(III)]$=10^{-4}$ M la un număr de determinări $n=8$ se obține $s_X=1{,}56\cdot10^{-6}$. Valoarea mică a lui s_X (măsură a preciziei determinărilor)indică o precizie bună a determinărilor.

I.2. *Efectul ionilor străini*

Pentru a studia influența unor ioni, ce însoțesc Fe(III) în multe sisteme chimice de interes practic, s-au realizat soluții cu [Cl^-]=7M și [M^{n+}]$=10^{-2}$ M unde M^{n+}=Al(III), Mn(II), Mg(II), Ca(II), Cr(III). Spectrele în domeniul U.V. ale acestor soluții indică absorbții nesemnificative la $\lambda=362$ nm. La [M^{n+}] mai mari decît $7{,}2\cdot10^{-2}$ M, extincțiile jenante cresc. Efectul jenant cel mai puternic aparține ionului Cr(III).

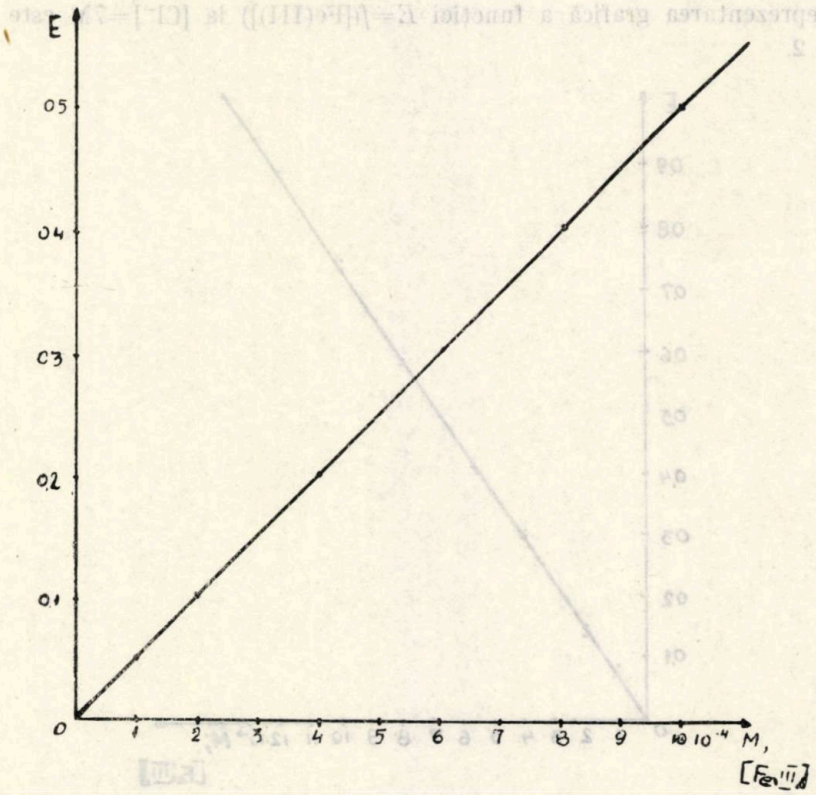


Fig. 3. Reprezentarea grafică a funcției E=f([Fe(III)]) în soluții cu [NaCl]=4·88 M; [$HClO_4$]=1 M; l=0,203 cm.

II. Dozarea Fe(III) în soluții de NaCl

S-a urmărit efectul înlocuirii parțiale a acidului clorhidric cu NaCl în soluțiile de dozat. Probele cu [HCl]=1M și [NaCl]=2,8 M respectă relația Lambert-Beer.

Utilizînd însă soluții de NaCl apropiate de saturație, la adausul de HCl precipită NaCl.

O altă variantă de lucru urmărită, cu eliminarea HCl, constă în realizarea $[Cl^-]$ cu soluție de NaCl ce asigură $[Cl^-]$=4,88 M și realizînd acidularea cu $HClO_4$. Avantajul acestei căi de lucru în care se elimină HCl concentrat și volatil este că duce la creșterea preciziei, cînd se cere obținerea unor concentrații anumite ale ionilor Cl^-. Reprezentarea grafică a funcției E=f([Fe(III)]) pentru aceste condiții de lucru se dă în fig. 3.

BIBLIOGRAFIE

1. Přibil, R., Complexonii în chimia analitică., Ed. Tehn. București, (1961).
2. Schneider P., Ianko I., Chem. Listy, *50*, 899 (1956).
3. Liteanu C., Volumetria, Ed. Did. Ped. Buc., (1969).
4. Nielsch W., Böltz G., Z. anal. Chem., *144*, 401 (1954).
5. Souchay P. M., Graizon M., Bull. soc. chim. France. *19*, (5), 34 (1952).
6. Antipova I. I. și colab.,J. neorg. himii, 9, 1712 (1964).
7. Bent N. E., și colab., J. Amer. Chem. Soc., 63, 568 (1941).
8. Rabinowitch E., Stockmayer W. H., J. Amer. Chem. Soc., 64, 335 (1962).
9. Gamlen G. A., Jordan D. O., J. Chem. Soc., 3, 1435 (1953).
10. Drăgulescu C., Pomoje R., Rev. Roumaine Chim., 12, 37 (1967).

SPECTROPHOTOMETRICAL DETERMINATION OF Fe(III) IN Cl^- CONTAINING SOLUTIONS

ABSTRACT

The posibility of Fe(III) determination, using U.V. absorption of complex compounds with chloride were studied. For diferent $[Cl^-]$ the Lambert-Beer relations was checked. The value of ε, for an optimal $[Cl^-]$, was determined. The influence of some other ions on measurments quality was also studied. Various Cl^- introducing methods are being shown.

Buletinul ştiinţific şi tehnic al Institutului Politehnic „Traian Vuia" Timişoara
SERIA CHIMIE
Tom 26 (40) Fascicola 2 — 1981

DETERMINĂRI POLAROGRAFICE ALE ACIZILOR NITRO-FENILSUCCINICI

DE
MARCELA SILAŞI, ALFA XENIA LUPEA şi FLAVIAN CUIBAN

Primită la: 24.04.81

Acidul o-nitro-fenilsuccinic şi derivaţii săi s-au dovedit modele structurale adecvate pentru studiul posibilităţii formării heterociclurilor de 5 şi 6 atomi prin ciclizare reductivă [1]. Dacă se urmăreşte obţinerea heterociclilor substituiţi la nucleul aromatic atunci prezintă interes şi acizii fenilsuccinici polinitraţi. Sinteza acizilor dinitro-fenilsuccinici am realizat-o prin nitrarea acidului fenilsuccinic fie direct cu amestec nitrant avînd capacităţi mari de deshidratare, fie în trepte. Chiar la mononitrarea acidului fenilsuccinic cu exces mare de acid azotic [2] nu este exclusă formarea produşilor polinitraţi. Noi am stabilit că la nitrarea acidului fenilsuccinic cu nitrat de acetil [3], randamentul în acizi mononitraţi poate să scadă fie din cauza produşilor de oxidare, în cazul folosirii nitratului de acetil protonat, fie că rămîne produs nenitrat dacă se foloseşte nitrat de acetil fără adaos de acid sulfuric [1]. Controlul procesului de nitrare se poate realiza cu rezultate bune prin metoda polarografică. Nitroderivaţii sînt substanţe electroactive [4] care la polarografiere dau un curent limită de difuziune mare şi au un potenţial de semi-undă scăzut care facilitează determinările experimentale. Am aplicat tehnica dozării polarografice a produşilor rezultaţi din procesele de nitrare menţionate folosind curbe de etalonare realizate pe compuşi puri.

În cazul mononitrării am folosit curba de etalonare pentru acidul p-nitro-fenilsuccinic obţinut în cantitate mare alături de acidul o-nitro-fenilsuccinic [1]. Pentru dinitrare am folosit curba de etalonare a acidului 2, 4-dinitro-fenilsuccinic, singurul izomer rezultat la nitrarea acidului p-nitro-fenilsuccinic (fig. 1). S-au înregistrat curbele de polarizare curent-tensiune i—E (polarogramele) la diferite concentraţii pentru cei doi acizi (fig. 2 şi 3) a căror puritate a fost confirmată de analiza elementară şi cromatografia în strat subţire. Constanţa regimului de funcţionare a capilarei şi constanţa compoziţiei fondului (soluţia suport) s-au respectat atît pentru soluţiile folosite la etalonare cît şi pentru soluţiile analizate (pentru constanţa parametrilor din ecuaţia lui Ilkovic a curentului de difuziune). La fel s-a păstrat modul de măsurare a curentului de difuziune. La acidul p-nitro-fenilsuccinic, curentul terminal nefiind constant, măsurarea înălţimii undei s-a efectuat pe o perpendiculară pe axa potenţialelor dusă prin mijlocul undei pînă la prelungirea curentului limită de difuziune. În cazul acestui acid, lucrîndu-se cu o sensibilitate mai mare a galvanometrului (dublă faţă de cazul acidului dinitro-fenilsuccinic), probabil că a apărut curentul de condensator (nefaradic) şi s-a obţinut o oarecare denaturare a polaro-

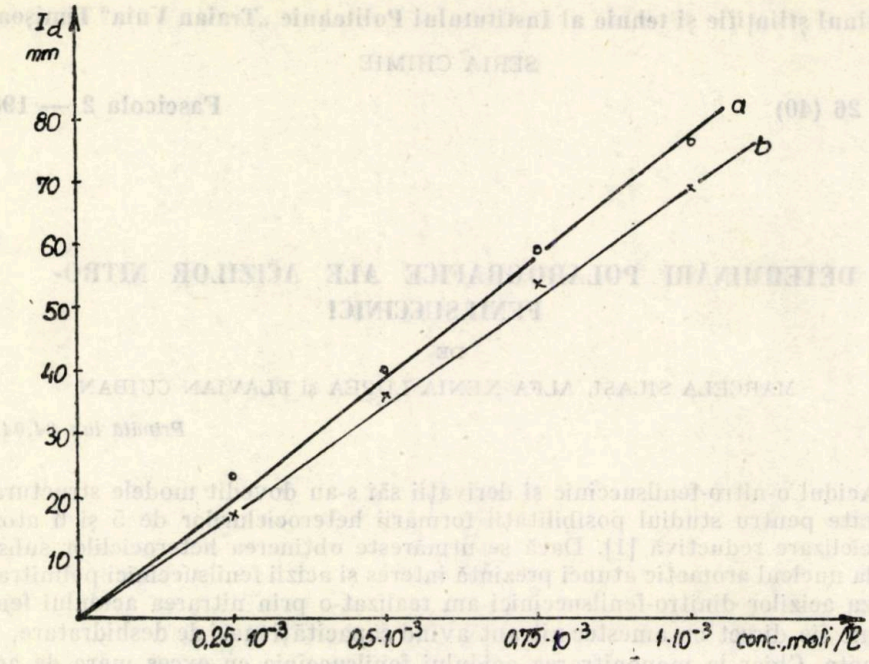


Fig. 1. a) Graficul de etalonare $I_d = f(c)$ al acidului p-nitro-fenilsuccinic (sensibilitatea aparatului 1/500). b) Graficul de etalonare $I_d = f(c)$ al acidului 2,4—dinitro-fenilsuccinic (sensibilitatea aparatului 1/1000). (Diferențele de pantă între drepte provin din modul diferit de măsurare a lui I_d).

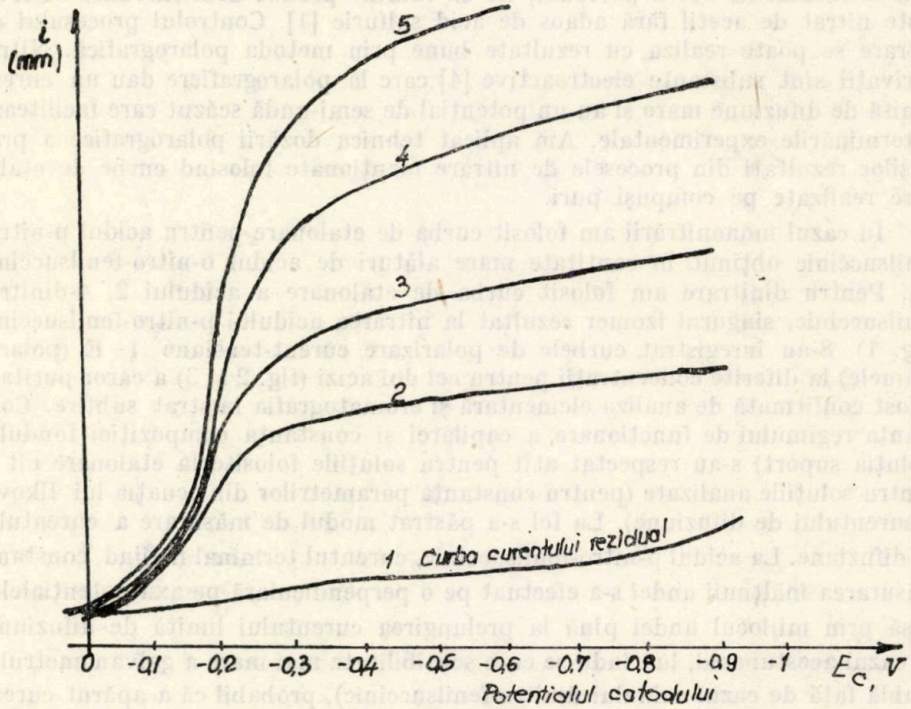


Fig. 2. Curbele polarografice ale acidului p-nitro-fenilsuccinic.

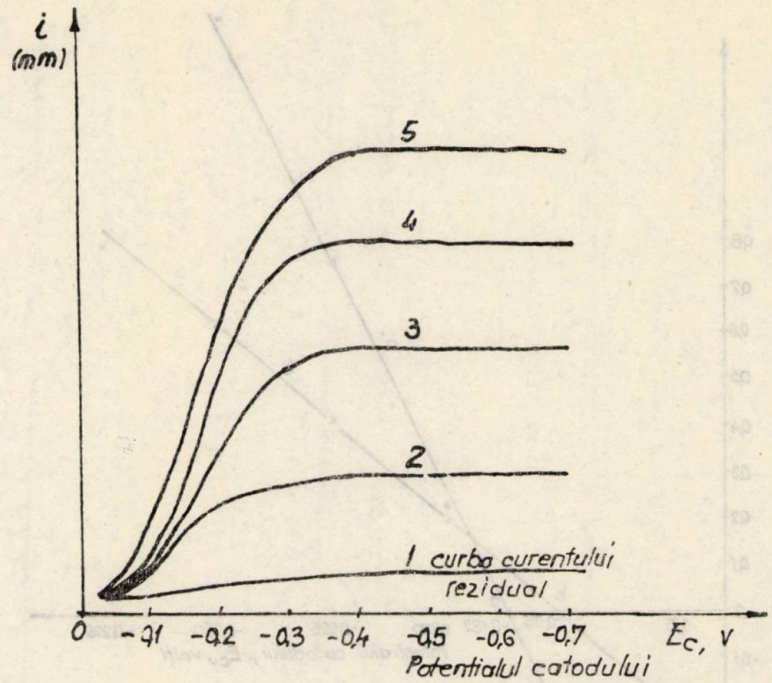


Fig. 3. Curbele polarografice ale acidului 2,4-dinitro-fenilsuccinic.

gramelor (figura 2). Curentul de condensator a determinat în locul porțiunilor orizontale de pe polarograme porțiuni înclinate. Se observă proporționalitatea potențialului, aplicat picăturii, cu intensitatea curentului de condensator. La polarografierea acidului 2, 4-dinitro-fenilsuccinic (fig. 3), curentul limită (maxim) de difuziune este aproape constant, cel puțin în imediata vecinătate a potențialului de reducere. Perpendiculara pe axa potențialelor poate fi dusă în orice punct. Curentul de difuziune nu s-a măsurat în valoare absolută ci s-a exprimat prin înălțimea undei, în mm.

Cu mărimile curentului de difuziune limită (maxim) I_d s-au construit graficele de etalonare, reprezentînd pe axa abscisei concentrația substanței electroactive polarografiate iar pe axa ordonatei curentul de difuziune I_d care corespunde acestei concentrații (fig. 1).

Determinarea exactă a potențialului de semiundă s-a făcut prin calcul. Reprezentînd graficul $\log i/I_d - i$ în funcție de potențialul E, se obține o dreaptă a cărei intersecție cu abscisa reprezintă valoarea potențialului de semiundă ($\log i/I_d - i$ este zero pentru $i = I_d/2$) (fig. 4).

Partea experimentală

Determinările s-au făcut cu un polarograf Heyrovski LP 55, domeniul de polarizare 0—2 V, înălțimea coloanei de mercur a electrodului picător aproximativ 20 cm. Sensibilitatea aparatului: 1/500 pentru acid p-nitro-fenilsuccinic și 1/1 000 pentru acid 2, 4-dinitro-fenilsuccinic.

Soluțiile de acid p-nitro-fenilsuccinic și cele de acid 2, 4-dinitro-fenilsuccinic supuse polarografierii (soluție etalon) au fost preparate prin diluarea cu soluție de electrolit (suport) pînă la 10 ml a volumelor corespunzătoare (tabelul 1, coloana 2) din soluțiile de bază 0,1 M obținute prin dizolvarea a 0,01 mol

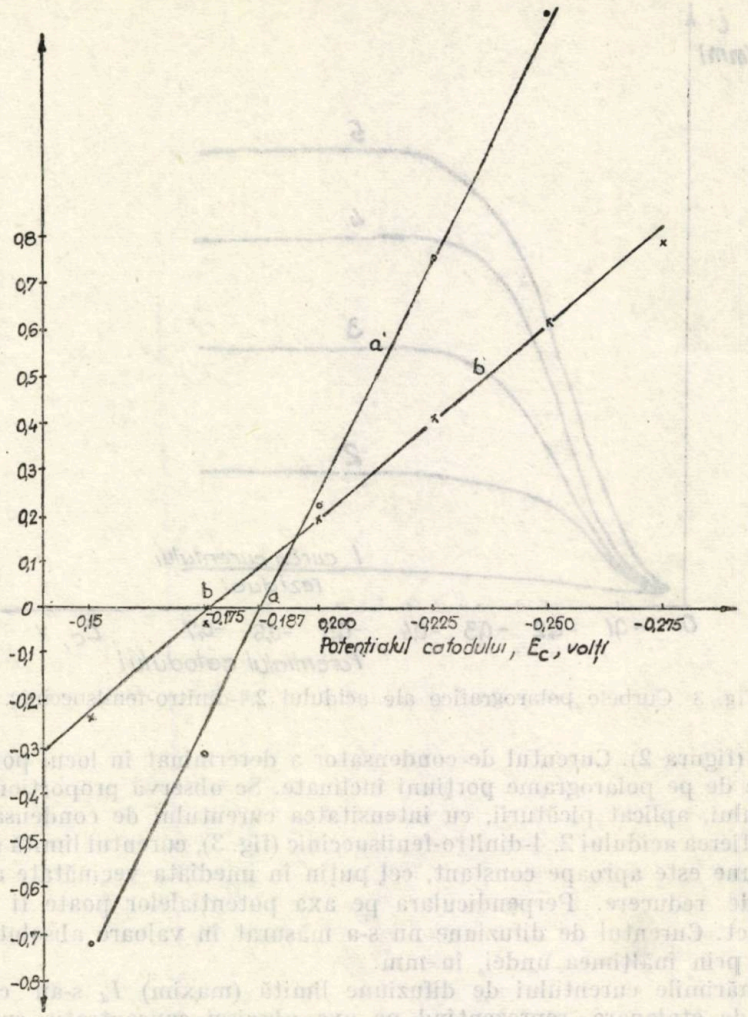


Fig. 4. a) Potențialul de semiundă al acidului p-nitro-fenilsuccinic.
$E_{1/2 \text{ acid para-}} = -0{,}187$ V.

b) Potențialul de semiundă al acidului 2,4-dinitro-fenilsuccinic.
$E_{1/2 \text{ acid 2,4-dinitro-}} = -0{,}175$ V.

acid/100 ml soluție suport. Soluția de electrolit suport [5] de pH=0,5 a fost o soluție de KCl 0,1 M/HCl cu adaos de 8% alcool etilic. Îndepărtarea oxigenului s-a asigurat prin barbotare în soluție, timp de 10 minute, de hidrogen electrolitic. Maximele polarografice s-au evitat prin adaos de gelatină, 1 – 2 picături soluție 1%. Curbele polarografice ale acidului p-nitro-fenilsuccinic, reprezentate în figura 2 și ale acidului 2, 4-dinitro-fenilsuccinic, reprezentate în figura 3, au fost înregistrate pentru cinci concentrații în cazul fiecărui acid. S-a lucrat cu aceleași concentrații pentru polarogramele ambilor acizi.

Pentru determinarea exactă a potențialului de semiundă, în porțiunea de formare a undei polarografice s-a măsurat intensitatea curentului de difuziune i la diferite potențiale (−0,150 ; −0,175 ; −0,200 ; −0,225 ; −0,250 ;

Tabelul 1

Valoarea curentului limită (maxim) de difuziune pentru soluțiile de acid p-nitro-fenilsuccinic, respectiv 2, 4-dinitro-fenilsuccinic, supuse polarografierii

Nr. pol.	Prepararea soluției polarografiate (soluție etalon)		Concentrația molară a acidului resp. în sol. polarografiată, X 10^3 M	I_d pentru sol. de acid p-nitro- mm	I_d pentru sol. de acid 2, 4-dinitro- mm
	Soluție suport ml	Sol. acid p- sau 2, 4-dinitro- 0,1 M în sol. suport ml			
1*	10	0	0	0	0
2	7,5	2,5	0,25	24	17
3	5	5	0,50	40	36
4	2,5	7,5	0,75	59	55
5	0	10	1,00	77	69

1* — curbele curentului rezidual

— 0,275 V) și s-a calculat logaritmul raportului $i/I_d - i$ (I_d=intensitatea curentului de difuziune maxim).

Tabelul 2

Valorile i, I_d, log $i/I_d - i$ obținute din polarogramele 1 ale acizilor para-nitro-fenilsuccinic și 2, 4-dinitro-fenilsuccinic la diferite potențiale E_c

Potențialul catodului E_c volți	i, mm		I_d, mm		log $i/I_d - i$	
	Acid p-	Acid 2, 4-dinitro-	Acid p-	Acid 2, 4-dinitro-	Acid p-	Acid 2, 4-dinitro
—0,150	6,5	13	40	36	—0,715	—0,247
—0,175	13	17	40	36	—0,317	—0,048
—0,200	25	22	40	36	0,221	0,196
—0,225	34	26	40	36	0,753	0,414
—0,250	38	29	40	36	1,278	0,617
—0,275	—	31	40	36	—	0,792

Discuții

Valorile foarte apropiate ale potențialelor de semiundă ale acizilor p-nitro-fenilsuccinic și 2, 4-dinitro-fenilsuccinic nu permit dozarea polarografică a unuia în prezența celuilalt. Acidul 2, 4-dinitro-fenilsuccinic se electroreduce ceva mai ușor decît acidul p-nitro-fenilsuccinic datorită prezenței celei de a doua grupe nitro, atrăgătoare de electroni. Panta ambelor drepte (fig. 4) este mult mai mică decît n/0,059 (n=numărul electronilor care participă la procesul de reducere) în concordanță cu procesul de electrod ireversibil, pentru care nu se poate aplica ecuația undei catodice reversibile :

$$E = E_{\frac{1}{2}} - \frac{n}{0{,}059} \log \frac{i}{I_d - i}.$$

Trebuie ținut seama că potențialul de semiundă ireversibil nu are semnificație termodinamică, el depinde de parametrii cinetici și variază cu timpul

de picurare. Polarogramele celor doi acizi se extind pe un interval de potențiale mare ($-0{,}1-\ -0{,}3$ V), spre deosebire de procesele reversibile.

Pentru ambii acizi, graficele de etalonare $I_d = f(c)$ (fig. 1) exprimă proporționalitate directă între I_d și c (concentrația) și trec prin origine.

BIBLIOGRAFIE

1. F. Cuiban, Alfa Lupea, Marcela Silași și Mariana Șora, Rev. roumaine de chemie, *22*, 869 (1977)
2. F. Cuiban, Rev. roumaine de chemie, *17*, 897 (1972)
3. A. W. Adamson, J. Amer. Chem. Soc., *82*, 3588 (1972)
4. I. P. Stradîni, Polarografia organiceskih nitrosoedinenii, Izd. Akad. Nauk Latviiskii, Riga, 1961
5. K. Schwabe, Polarografie und chemische Konstitution organischer Verbindungen, Akad. Verlag, Berlin, 1957

POLAROGRAPHISCHE BESTIMMUNGSMETHODEN DER NITROPHENYL-BERNSTEINSÄUREN

ZUSAMMENSETZUNG

Es werden die polarographischen Bestimmungsmethoden der nitrierten Phenylbernsteinsäuren angegeben.

F7414/CH.

BULETINUL ȘTIINȚIFIC ȘI TEHNIC
AL
INSTITUTULUI POLITEHNIC „TRAIAN VUIA"
TIMIȘOARA

CHIMIE

Tomul 26 (40) Fascicola 2

IULIE–DECEMBRIE
1981

Cititorii din străinătate se pot abona prin

ILEXIM,

Serv. Export-import presă - Press Department

str. 30 Decembrie nr. 3–5 - P.O.B. 136–137

Bucharest - Romania